



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**AMANDA GOIS DOS SANTOS**

**EFEITO DO MÉTODO DE SÍNTESE E DO TIPO DE METAL NA OBTENÇÃO DE  
PEROVSKITAS PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTES**

***EFFECT OF SYNTHESIS METHOD AND METAL TYPE IN OBTAINING  
PEROVSKITES BY APPLICATION IN DYE REMOVAL***





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**AMANDA GOIS DOS SANTOS**

**EFEITO DO MÉTODO DE SÍNTESE E DO TIPO DE METAL NA OBTENÇÃO DE  
PEROVSKITAS PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTES**

Dissertação de Mestrado  
apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal de Sergipe  
para a obtenção do título de  
Mestre em Química.

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza**

**Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Iara de Fátima Gimenez**

***EFFECT OF SYNTHESIS METHOD AND METAL TYPE IN OBTAINING  
PEROVSKITES BY APPLICATION IN DYE REMOVAL***

*Master dissertation presented to  
the Graduate Program in  
Chemistry of the Federal  
University of Sergipe to obtain  
MSc. in Chemistry.*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

- |       |   |
|-------|---|
| S237e | <p>Santos, Amanda Gois dos</p> <p>Efeito do método de síntese e do tipo de metal na obtenção de perovskitas para aplicação na remoção de corantes = Effect of synthesis method and metal type in obtaining perovskites by application in dye removal / Amanda Gois dos Santos; orientador Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza. – São Cristóvão, 2017. 92 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2017.</p> <p>1. Química analítica. 2. Adsorção. 3. Corante. I. Souza, Anne Michelle Garrido Pedrosa de, orient. II. Título</p> <p>CDU: 543.9</p> |
|-------|---|



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
SERGIPE

Programa de Pós-graduação em  
Química - PPGQ



## FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação  
de Mestrado de Amanda Gois dos Santos  
apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Química da Universidade Federal de Sergipe em  
16/08/2017.

Prof.ª Dr.ª Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza  
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento  
Departamento de Química do Campus de Itabaiana – UFS

Prof. Dr. Paulo Henrique Leite Quintela  
Departamento de Engenharia Química – UFS

## RESUMO

A eficiência da aplicação dos óxidos tipo perovskita pode estar relacionada a fatores como método de síntese e tipo de metal presente na estrutura do material. Neste trabalho, foi realizado o estudo do efeito do método de síntese e do tipo de metal na formação de perovskitas tipo  $\text{LaBO}_3$  ( $B = \text{Ni}$  ou  $\text{Mn}$ ). Os métodos comparados foram mecanossíntese e método proteico modificado usando a proteína da soja como agente quelante. Os materiais foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG/DTG), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectrofotometria na região do UV-Vis, difratometria de raios X (DRX) e adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K. Para as amostras sintetizadas pelo método proteico modificado, as análises de FTIR identificaram diferenças nas intensidades e nos números de onda para as bandas referentes às ligações metal-ligante. Essa técnica evidenciou as ligações entre metal e oxigênio em ambos os métodos. Para o método proteico modificado, a espectrofotometria na região do UV-Vis mostrou a banda que confirma a coordenação metal-ligante, tanto para  $\text{Mn}^{2+}$  quanto para  $\text{Ni}^{2+}$  nos sistemas aquosos. As análises de DRX indicaram a fase perovskita monofásica apenas para os materiais  $\text{LaMnO}_3$  sintetizados pelo método proteico modificado. Os materiais calcinados a  $900^\circ\text{C}$  apresentaram maiores cristalinidades. As análises de adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K mostraram que o método proteico modificado formou perovskitas com maiores áreas superficiais em relação à mecanossíntese. Amostras selecionadas foram aplicadas como adsorventes na remoção do corante vermelho congo em solução aquosa. Desse modo, mantendo o metal e variando o método de síntese, as perovskitas sintetizadas por mecanossíntese exibiram maior eficiência de adsorção do que as sintetizadas pelo método proteico modificado. Variando o metal, as amostras à base de manganês exibiram maior eficiência na adsorção. Estudos cinéticos mostraram que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais, exibindo valores de  $R^2$  mais próximos da unidade. As análises de FTIR dos materiais após os testes comprovaram que houve adsorção. As curvas de TG/DTG mostraram a temperatura de calcinação adequada para decomposição do corante adsorvido na perovskita, a fim de recuperar o adsorvente. Por fim, a análise de DRX mostrou que a estrutura perovskita resistiu às condições dos ensaios de adsorção e do processo de recuperação.

**Palavras-chave:** Perovskitas. Mecanossíntese. Proteico modificado. Adsorção.

## **ABSTRACT**

The application efficiency of the perovskites may be related to some factors, among them, the synthesis method and the metal type. In this work, a study of the synthesis methods and metal type used in the preparation of perovskites oxides of the formula  $\text{LaBO}_3$  ( $B = \text{Ni}$  or  $\text{Mn}$ ) was performed. The compared methods were mechanosynthesis and modified proteic method using the soy protein as a chelating agent. The materials were characterized by thermogravimetric analysis (TG/DTG), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), UV-Vis spectrophotometry, X-ray diffractometry (XRD) and  $\text{N}_2$  adsorption at 77 K. The samples which were synthesized by the modified proteic method had differences in intensities and wavenumbers for bands related to metal-ligand bonds identified by the FTIR analysis. This technique evidenced the metal-oxygen bonds in both methods. For the modified proteic method, spectrophotometry in the UV-Vis region showed the band that confirms the metal-ligand coordination, for both  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  in the aqueous system. XRD analysis indicated single-phase perovskite formation only for the  $\text{LaMnO}_3$  materials synthesized by the modified protein method. The calcination at  $900^\circ\text{C}$  showed better crystallinity. The  $\text{N}_2$  adsorption at 77 K showed that the modified proteic method formed perovskites with larger specific surface areas than mechanosynthesis. Selected samples were applied as adsorbents in the removal of congo red dye in aqueous solution. Thus, by maintaining the metal and varying the synthesis method, the perovskites synthesized by mechanosynthesis presented higher adsorption efficiency than those synthesized by the modified proteic method. By varying the metal, the manganese-based samples exhibited higher adsorption efficiency. Kinetic studies showed that the pseudo-second order model fitted better to the experimental data and exhibiting  $R^2$  values closer to the unit. FTIR analysis of the materials after the tests proved that there was adsorption. TG/DTG curves showed the calcination temperature suitable for the decomposition of the dye adsorbed on the perovskite, in order to recover the adsorbent. Finally, XRD analysis showed that the perovskite structure resisted the conditions of the adsorption assays and recovery process.

**Keywords:** Perovskite. Mechanosynthesis. Modified proteic. Adsorption.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	ADSORÇÃO .....	3
1.2	TERRAS RARAS.....	6
1.3	PEROVSKITAS.....	8
1.3.1	Função dos cátions nos sítios A e B .....	12
1.3.2	Perovskitas não estequiométricas .....	13
1.4	SÍNTESES DE ÓXIDOS TIPO PEROVSKITA.....	14
1.4.1	Reações no estado sólido.....	14
1.4.2	Método proteico modificado.....	15
1.4.3	Mecanossíntese.....	17
1.5	REMOÇÃO DE CORANTES .....	19
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>24</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	24
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	24
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>25</b>
3.1	REAGENTES UTILIZADOS.....	25
3.2	SÍNTESE DAS PEROVSKITAS .....	25
3.2.1	Método proteico modificado.....	26
3.2.2	Mecanossíntese.....	27
3.2.3	Ensaio de adsorção .....	28
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	30
3.3.1	Análises termogravimétricas (TG/DTG) .....	30
3.3.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	30
3.3.3	Espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis .....	30
3.3.4	Difratometria de raios X pelo método do pó.....	31
3.3.5	Adsorção de N <sub>2</sub> a 77 K.....	31
3.3.6	Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	32
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>33</b>

4.1	ANÁLISE TÉRMICA: TERMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) .....	33
4.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	41
4.3	ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS .....	48
4.4	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ.....	51
4.5	ADSORÇÃO DE N <sub>2</sub> A 77 K .....	61
4.6	APLICAÇÃO DAS PEROVSKITAS NA ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO CONGO....	64
4.6.1	Caracterização das perovskitas após ensaios de adsorção .....	71
5	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>77</b>
6	<b>PERSPECTIVAS .....</b>	<b>79</b>
7	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>80</b>
8	<b>APÊNDICE .....</b>	<b>91</b>



*À minha família e amigos.*

*“Quando tudo o resto falhar ou faltar, resta-nos a imaginação”.*  
(Albert Einstein)

## AGRADECIMENTOS

Obrigada Jeová Deus por me conceder a vida e me proporcionar saúde, entusiasmo, esclarecimento e fé para conclusão de mais uma etapa acadêmica.

Agradeço à minha mãe Neide que sempre me inspirou e esteve comigo em todos os momentos, que desde os primeiros passos me fez ter certeza de que sou capaz de muitas conquistas. Ao meu pai Gilvan por me proporcionar educação e nunca me deixar faltar carinho, por ser um pai dedicado e acreditar em minhas escolhas. À minha maninha Giovanna que sempre me enche de esperança e de orgulho. Ao meu esposo Alexandre pela paciência, amor e cumplicidade. Obrigada por me entender e me apoiar nos momentos mais difíceis. Obrigada também ao meu padrasto Gildo por toda dedicação e esforço incondicional para me ajudar em tudo.

Aos meus amigos Dayse, Jamila (Chuchu), Luíza, Fabrício obrigada por compartilharem comigo momentos de descontração, preocupação e até de desespero!

A todos os professores do Departamento de Química, em especial à minha orientadora professora Dr.<sup>a</sup> Anne Michelle e ao Programa de Pós Graduação em Química (PPGQ). Obrigada aos técnicos e amigos Ednalva, Ricardo, Augusto, Normelha, Silvânio e Simei pela força e companheirismo ao longo dessa jornada.

Aos professores Dr. Victor Hugo, Dr.<sup>a</sup> Eliana Midori e Dr. Marcelo Souza pela contribuição em algumas análises utilizadas no trabalho.

Ao professor Dr. Rogério Machado e ao técnico Cochiran Santos do Departamento de Física.

Aos Laboratórios Multiusuários representados pela professora Dr.<sup>a</sup> Graziele Cunha e pelos bolsistas Lucas e Luana.

A todos do Laboratório de Síntese de Catalisadores e Adsorventes (SinCat).

Meus agradecimentos a todos que contribuíram de alguma maneira.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DTG	Do Inglês: <i>Derivative Thermogravimetry</i>
DRX	Difração de Raios X
EDTA	Do Inglês: <i>Ethylenediamine tetraacetic acid</i>
EDX	Energia Dispersiva de Raios X
FTIR	Do inglês: <i>Fourier Transformed Infrared</i>
FWHM	Do inglês: <i>Full Width at Half Maximum</i>
JCPDS	Do inglês: <i>Joint Commtee on Powder Diffraction Standards</i>
LM-M <sub>400</sub>	Precursor não calcinado LaMnO <sub>3</sub> submetido à moagem com rotação de 400 rpm – mecanossíntese
LM <sub>7</sub> -M <sub>400</sub>	Amostra LaMnO <sub>3</sub> submetida à moagem com rotação de 400 rpm e calcinada a 700°C – mecanossíntese
LM <sub>9</sub> -M <sub>400</sub>	Amostra LaMnO <sub>3</sub> submetida à moagem com rotação de 400 rpm e calcinada a 900°C – mecanossíntese
LM-M <sub>500</sub>	Precursor não calcinado LaMnO <sub>3</sub> submetido à moagem com rotação de 500 rpm – mecanossíntese
LM <sub>7</sub> -M <sub>500</sub>	Amostra LaMnO <sub>3</sub> submetida à moagem com rotação de 500 rpm e calcinada a 700°C – mecanossíntese
LM <sub>9</sub> -M <sub>500</sub>	Amostra LaMnO <sub>3</sub> submetida à moagem com rotação de 500 rpm e calcinada a 900°C – mecanossíntese
LM <sub>9</sub> -MC	Amostra LaMnO <sub>3</sub> sintetizada por mecanossíntese, submetida à moagem com rotação de 400 rpm e calcinada a 900°C – amostra após ensaios de adsorção
LM-S	Precursor LaMnO <sub>3</sub> calcinado a 350°C – método proteico modificado

LM <sub>7</sub> -S	Amostra LaMnO <sub>3</sub> calcinada a 700°C – método proteico modificado
LM <sub>9</sub> -S	Amostra LaMnO <sub>3</sub> calcinada a 900°C – método proteico modificado
LM <sub>9</sub> -SC	Amostra LaMnO <sub>3</sub> sintetizada pelo método proteico modificado e calcinada a 900°C – amostra após ensaios de adsorção
LN-M <sub>400</sub>	Precursor não calcinado LaNiO <sub>3</sub> submetido à moagem com rotação de 400 rpm – mecanossíntese
LN <sub>7</sub> -M <sub>400</sub>	Amostra LaNiO <sub>3</sub> submetida à moagem com rotação de 400 rpm e calcinada a 700°C – mecanossíntese
LN <sub>9</sub> -M <sub>400</sub>	Amostra LaNiO <sub>3</sub> submetida à moagem com rotação de 400 rpm e calcinada a 900°C – mecanossíntese
LN-M <sub>500</sub>	Precursor não calcinado LaNiO <sub>3</sub> submetido à moagem com rotação de 500 rpm – mecanossíntese
LN <sub>7</sub> -M <sub>500</sub>	Amostra LaNiO <sub>3</sub> submetida à moagem com rotação de 500 rpm e calcinada a 700°C – mecanossíntese
LN <sub>9</sub> -M <sub>500</sub>	Amostra LaNiO <sub>3</sub> submetida à moagem com rotação de 500 rpm e calcinada a 900°C – mecanossíntese
LN <sub>9</sub> -MC	Amostra LaNiO <sub>3</sub> sintetizada por mecanossíntese, submetida à moagem com rotação de 400 rpm e calcinada a 900°C – amostra após ensaios de adsorção
LN-S	Precursor LaNiO <sub>3</sub> calcinado a 350°C – método proteico modificado
LN <sub>7</sub> -S	Amostra LaNiO <sub>3</sub> calcinada a 700°C – método proteico modificado
LN <sub>9</sub> -S	Amostra LaNiO <sub>3</sub> calcinada a 900°C – método proteico modificado
LN <sub>9</sub> -SC	Amostra LaNiO <sub>3</sub> sintetizada pelo método proteico modificado e calcinada a 900°C – amostra após ensaios de adsorção
TG	Termogravimetria
u.a	unidade arbitrária
UV-Vis	Ultravioleta-visível

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente atividade industrial exige o desenvolvimento de novas tecnologias que tragam menores custos e facilidade de produção. Um exemplo disso é a utilização e a busca incessante por materiais que aperfeiçoem os processos industriais [1]. Nesse contexto, aumentam as preocupações tecnológicas e socioambientais. Desse modo, é crescente a busca por rotas de produção industrial que proporcionem baixo impacto ambiental e que ao mesmo tempo sacie a evolução tecnológica. Além disso, os meios de síntese dos materiais utilizados como adsorventes e/ou catalisadores, também devem ser levados em consideração, a fim de que seja promovido o desenvolvimento de técnicas de baixos custos e com menos danos ao meio ambiente [2].

As perovskitas são alvos de importantes estudos, pois são materiais facilmente sintetizados. Esses materiais são eficientes na área de catálise, como por exemplo, na oxidação de propano e gás carbônico [3]. Entre as formas de obtenção das perovskitas, destacam-se o método de Pechini, método dos precursores poliméricos, combustão, sol-gel, co-precipitação e mecanossíntese. Além disso, há também os tratamentos térmicos, os quais são cruciais para a formação da fase perovskita [4-9].

A eficiência das perovskitas pode estar relacionada a alguns fatores, dentre eles, o método de síntese e o tipo de metal empregado na estrutura. Por isso, é importante o desenvolvimento de novos métodos para que os materiais produzidos tenham seus desempenhos estudados. Tais estudos têm elevada contribuição nos campos econômico e industrial, pois podem definir diretrizes acerca dos métodos capazes de formar perovskitas com as melhores características para serem utilizadas em reações específicas [10].

A maioria das rotas químicas propostas requer finalização com tratamento térmico, pois este permite que os íons sofram difusão, formando a rede cristalina da estrutura perovskita, através de reações no estado sólido. Porém, alguns processos de moagem envolvendo altas energias conseguem formar a fase perovskita antes de submeter o material ao tratamento térmico. Isso ocorre porque a alta energia envolvida durante a rotação é suficiente para a ordenação dos íons na estrutura da perovskita [10, 11].

Os métodos desenvolvidos para sintetizar as perovskitas visam conseguir materiais com características aprimoradas em relação aos métodos convencionais, os quais envolvem apenas reações no estado sólido através de misturas de óxidos e tratamentos térmicos. Procedimentos químicos com reações envolvendo carbonatos ou nitratos, por exemplo, proporcionam ao produto final melhorias no tamanho das partículas, na área superficial e na homogeneidade química, produzindo perovskitas com maior poder catalítico [12].

A literatura reporta o sucesso na obtenção de perovskitas, tais como  $\text{LaNiO}_3$  pelo método proteico modificado utilizando fibra de soja, colágeno e EDTA como agentes quelantes, os quais sofrem reações de complexação com os cátions envolvidos [13, 14]. Um estudo aborda sínteses bem sucedidas do  $\text{LaMnO}_3$  por mecanossíntese em moinho de esferas através de moagem de alta energia e com diferentes parâmetros, tais como rotação e tempo de moagem, de modo que essas variáveis dependerão do tipo de precursor e do tipo de moinho disponível [15].

As aplicações das perovskitas associam-se a fatores tais como estrutura cristalina, morfologia e área superficial. Assim, tais características proporcionam aos óxidos propriedades ópticas, magnéticas e elétricas. Para perovskitas tipo do  $\text{ABO}_3$ , as propriedades do metal empregado no sítio B o torna um sítio ativo, pois devido a sua alta capacidade de redução e oxidação, participa diretamente da reação, enquanto o metal do sítio A proporciona resistência mecânica e pode estabilizar os estados de oxidação do cátion B. Alguns estudos conseguiram bons resultados utilizando lantânio no sítio A [3, 16].

Diante do exposto, verifica-se o aumento em pesquisas visando novos métodos de síntese de óxidos mistos do tipo perovskita, bem como a variedade de metais que podem ser utilizados nos procedimentos. Assim, são necessárias avaliações comparativas entre os diferentes métodos e entre os metais utilizados, com o objetivo de verificar quais rotas produzem materiais que apresentam as melhores características cristalográficas e estruturais responsáveis pelos eficientes desempenhos das perovskitas. Além disso, é importante verificar a viabilidade do uso das perovskitas em uma aplicação ambiental inovadora como adsorvente de corantes em meio aquoso.

## 1.1 Adsorção

O termo adsorção foi inserido por Kayser em 1881 ao realizar alguns experimentos de adsorção com gases. Ao longo desse ano foram inseridos também os termos isoterma e curva isotérmica [17]. A adsorção caracteriza o acúmulo de determinada substância na interface entre duas fases, as quais podem ser sólido-líquido, líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-gás. Assim, a fase na qual ocorre acúmulo da substância é chamada de adsorvente e a substância adsorvida é chamada de adsorvato. Desse modo, no fenômeno da adsorção, a concentração do adsorvato deve aumentar com o tempo na superfície do adsorvente e diminuir na superfície da fase vizinha [18].

A adsorção configura-se como um processo espontâneo e exotérmico, podendo ocorrer em uma única camada ou em várias camadas e pode ser classificada como adsorção química ou quimissorção e adsorção física ou fisissorção [17]. A diferença entre quimissorção e fisissorção está relacionada com as forças de interação e com a energia liberada durante o fenômeno, pois na quimissorção o calor liberado é equivalente ao de uma reação química [19, 20]. Já na fisissorção a interação é fraca, assim como as forças de van der Waals, as ligações de hidrogênio e dipolo-dipolo [21]. A fisissorção geralmente ocorre em multicamadas quando é aplicada uma elevada pressão relativa e apresenta baixo grau de especificidade. Já a quimissorção ocorre em monocamadas e apresenta maior grau de especificidade, uma vez que a interação depende da reatividade entre adsorvente e adsorvato [17].

Estudos cinéticos mostram a adsorção em superfícies sólidas e sua dependência em relação ao tempo. Tais estudos verificam que a cinética de adsorção, de modo geral, segue algumas etapas importantes. Inicialmente, há a difusão das moléculas para região de interface, seguida da difusão para o interior dos poros e logo após as moléculas se difundem para a região superficial e são desorvidas, ou seja, suas interações com o adsorvente são quebradas e ambos são separados [18, 19, 20]. Porém, a desorção só ocorre para os casos em que o processo é reversível, nesse caso, quando ocorre adsorção física, uma vez que na adsorção química o processo é, geralmente, irreversível [21].



Existem vários adsorventes no mercado, os quais se diferem em algumas características, tais como tamanho dos poros e forma de interação com o adsorvato. Além disso, há diferentes tipos de condições e fatores que influenciam no fenômeno da adsorção, de modo que, os principais são área superficial, tamanho das partículas do adsorvente, tipo de síntese, temperatura e pH, além do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato [22]. O baixo custo torna-se um parâmetro muito importante na escolha do material ou método a ser utilizado em procedimentos de adsorção. Desse modo, a adsorção pode atuar em processos biológicos, físicos e químicos, contribuindo para a retirada de contaminantes de sistemas biológicos como água e solo, por exemplo [23].

O desenvolvimento de óxidos com propriedades adsorventes ganhou relevância nos últimos anos. Um estudo recente verificou bons resultados empregando a ferrita  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  como adsorvente na remoção do corante vermelho congo em soluções aquosas com concentrações variando de 100 a 500  $\text{mg L}^{-1}$  [24]. Além do desenvolvimento de materiais e metodologias que promovam a remoção desses compostos do meio aquático, é importante também promover um destino correto ao sistema adsorvente/adsorvato, gerado após os ensaios de adsorção. Isso promove tanto a eliminação de um rejeito quanto a possível recuperação dos adsorventes para a reutilização em novas reações de adsorção.

Com a finalidade de explicar o equilíbrio de adsorção e estudar seu comportamento teórico, foram desenvolvidas equações que representam modelos de isotermas de adsorção [17]. Além disso, tais modelos descrevem o modo de interação entre adsorvente e adsorvato, bem como representam de forma numérica a capacidade de adsorção dos materiais estudados a uma temperatura constante [25]. Entre os modelos existentes, destacam-se os de Langmuir (Equação 1), Freundlich, Henry, Temkin, entre outros [17, 22]. O modelo da isoterma de Langmuir é o mais aplicável na maioria das reações que envolvem adsorção. De acordo com esse modelo, a adsorção ocorre no interior do adsorvente em sítios homogêneos específicos, cada sítio acomoda apenas uma espécie adsorvida e a energia associada a cada espécie é a mesma em cada sítio da superfície do adsorvente [17, 22, 25].

$$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e} \quad (1)$$

Onde:

$q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo de equilíbrio, em  $\text{mg g}^{-1}$ ;

$q_m$  é a capacidade de adsorção máxima, em  $\text{mg g}^{-1}$ ;

$K_a$  é a constante de Langmuir;

$C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio, em  $\text{mg L}^{-1}$ .

O estudo cinético das reações de adsorção é relevante, pois se torna uma ferramenta imprescindível para prever a escolha das melhores condições em processos de larga escala, uma vez que fornece informações, tais como constante de velocidade da reação e capacidade de adsorção [22]. Um estudo mostrou que é possível explorar a cinética de determinadas reações de adsorção em superfícies sólidas, em um sistema de adsorção sólido-líquido, utilizando as equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren. Tais equações são baseadas na capacidade de adsorção do sólido e estão representadas nas equações 2 e 3 respectivamente [26].

$$q_t = q_e (1 - e^{(-k_1 t)}) \quad (2)$$

Onde:

$q_t$  é a capacidade de adsorção no tempo  $t$ , em  $\text{mg g}^{-1}$ ;

$q_e$  é o valor teórico da capacidade de adsorção no equilíbrio, em  $\text{mg g}^{-1}$ ;

$k_1$  é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem, em  $\text{min}^{-1}$ ;

$t$  é o tempo, em min.

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)} \quad (3)$$

Onde:

$k_2$  é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem, em  $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ .

As equações 2 e 3 podem ser utilizadas em suas formas lineares, as quais permitem a execução de regressões lineares e também torna possível encontrar os coeficientes importantes para as análises cinéticas. Porém é necessário usar artifícios matemáticos mais complicados para determinar os coeficientes. Assim, as equações lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são expressas, respectivamente, pelas equações 4 e 5 [26].

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

O gráfico  $\ln (q_e - q_t)$  em função de  $t$ , plotado a partir da equação 4, terá como coeficientes angular e linear os termos  $k_1$  e  $\ln (q_e)$ , respectivamente. Já para a equação 5, o gráfico  $(t/q_t)$  em função de  $t$ , terá como coeficientes angular e linear, respectivamente, os termos  $(1/q_e)$  e  $(1/k_2 q_e^2)$ .

## 1.2 Terras raras

Os elementos conhecidos como terras raras fazem parte de uma classe que compartilha propriedades físicas e químicas semelhantes. Nessa classificação estão

o ítrio, o escândio e uma série de elementos subdivididos em terras raras leves, que compreende o conjunto do lantânio ao gadolínio e os terras raras pesados, os quais englobam o conjunto que abrange do térbio ao lutécio [27]. O termo terra rara gera algumas controvérsias com relação à abundância desses elementos e por isso a literatura classifica como um termo impróprio, pois eles são mais abundantes na crosta terrestre do que ouro e prata, por exemplo. Porém, suas principais formas naturais são carbonatos, fosfatos ou adsorvidos em minerais ao invés da forma metálica pura [28].

Os elementos terras raras apresentam características físico-químicas peculiares, as quais proporcionam seu emprego em diversas áreas e até na alta tecnologia. O mercado mundial se beneficia com a exploração de algumas propriedades tais como elétricas, catalíticas, metalúrgicas, magnéticas, ópticas, mecânicas, entre outras, sendo que a China detém a maioria esmagadora da produção de terras raras [29]. Entre os principais países que concentram quantidades significativas de reservas minerais contendo terras raras, destacam-se China, Malásia, Rússia, Austrália e Índia, de modo que os principais minérios com maior viabilidade de extração dos terras raras são monazita, bastnasita e xenotima. Dentre eles, a monazita se destaca, sendo encontrada nas formas  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ , já a xenotima pode ser encontrada como  $\text{YPO}_4$  e a bastnasita na forma de  $((\text{Ce}, \text{La})(\text{CO}_3)\text{F})$  [28, 30].

No Brasil, as reservas minerais contendo terras raras somam menos que 1% da totalidade no cenário mundial, de modo que a maior parte está situada nos estados de Minas Gerais e do Rio de Janeiro, sendo que o principal minério extraído é a monazita. De modo geral, o Brasil aplica os elementos terras raras em processos como produção de catalisadores, refino do petróleo, ressonância magnética nuclear, produção de supercondutores, entre outros [31].

Dentre os elementos terras raras, os lantanídeos destacam-se por apresentarem propriedades químicas muito semelhantes, a começar pela configuração eletrônica em que o nível de valência  $6s^2$  encontra-se totalmente preenchido. Tais elementos também são conhecidos como elementos do bloco f, pois apresentam elétrons ocupando o orbital 4f, com exceção do lantânio que por questões energéticas, o nível 5d é ocupado primeiro que o 4f e sua configuração

eletrônica é  $[\text{Xe}]5d^16s^2$ . O estado de oxidação energeticamente mais favorável entre os lantanídeos é o 3+, porém, devido às configurações eletrônicas do cério, por exemplo, é possível observar estados de oxidação 2+ e 4+ [32].

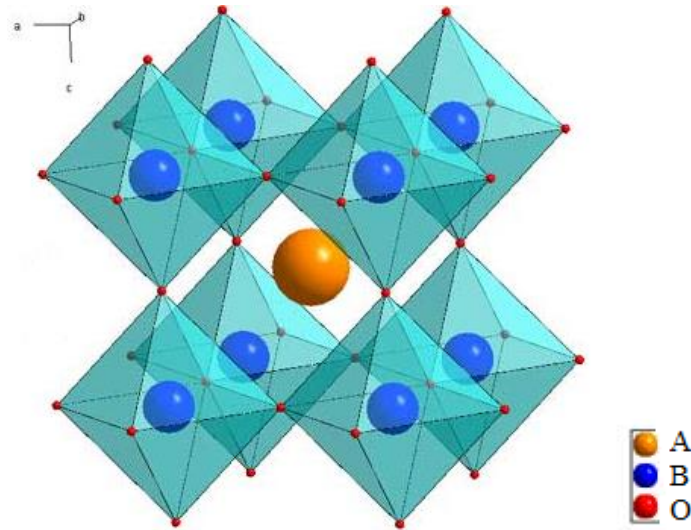
Os lantanídeos apresentam o orbital 4f muito interno, ou seja, penetrando os orbitais 5s e 5p, os quais fornecem um alto efeito de blindagem. Assim, os elétrons dos orbitais atômicos 4f apresentam baixa viabilidade para interagir com possíveis ligantes, o que explica a baixa quantidade de compostos de coordenação contendo íons de lantanídeos [33].

### 1.3 Perovskitas

As perovskitas são materiais cerâmicos classificados como óxidos mistos e em geral, apresentam fórmula  $\text{ABO}_3$ . Desse modo, a posição A é ocupada por íons metálicos com raios atômicos grandes como aqueles do bloco 1, bloco 2 e os terras raras, a posição B comporta geralmente cátions com raios atômicos menores, como os metais de transição *d*. A presença do metal que ocupa a posição A promove resistência mecânica às perovskitas, já o metal que ocupa a posição B fornece facilidade de interação nas reações de oxirredução [34].

Minerais desse tipo não são facilmente encontrados na natureza, o primeiro óxido misto perovskita,  $\text{CaTiO}_3$ , foi encontrado em 1839 nos Montes Urais, Rússia, pelo químico e mineralogista alemão Gustav Rose. O nome perovskita foi atribuído em homenagem ao mineralogista Lev Alexeievitch Perovsky. Idealmente, a perovskita deve ter estrutura cúbica (Figura 01), em que um cátion A ocupa o centro do cubo e está coordenado a doze ânions de oxigênio, enquanto um cátion B está coordenado a seis ânions de oxigênio. Nessa estrutura, os vértices do cubo apresentam octaedros  $\text{BO}_6$  cujos vértices são ocupados pelos ânions de oxigênio em um arranjo tridimensional [35].

**Figura 01:** Estrutura cúbica  $ABO_3$  da perovskita.



**Fonte:** Adaptado de Cava Lab. [36].

A estabilidade da estrutura cúbica é verificada aplicando o fator de tolerância  $t$ , mostrado na equação 6, de modo que, se  $t = 1$  a estrutura é cúbica perfeita, a qual se mantém estável se o fator de tolerância apresentar valores no intervalo  $0,8 \leq t \leq 1,0$ . Fora desse intervalo, as estruturas do tipo perovskita são distorcidas e têm suas propriedades de simetria e dielétricas afetadas [37, 38].

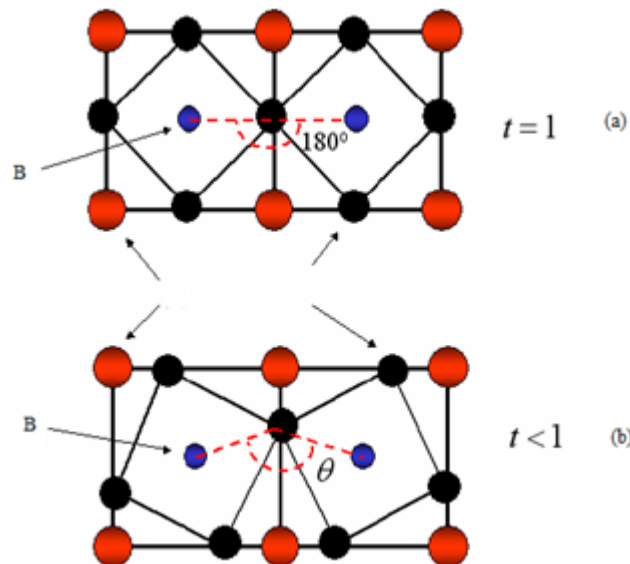
Na equação 6,  $r_a$ ,  $r_b$  e  $r_o$  são os valores dos raios iônicos de A, B e O, respectivamente:

$$t = \frac{r_a + r_o}{\sqrt{2}(r_b - r_o)} \quad (6)$$

Distorções em relação àquelas cúbicas perfeitas ocorrem quando as perovskitas apresentam estruturas romboédricas, ortorrômicas, tetragonais ou monoclinicas, por exemplo. Isso ocorre porque os octaedros  $BO_6$  sofrem uma inclinação sobre o eixo do cubo que forma a célula unitária, distorcendo a estrutura cúbica, como mostra a Figura 02. Essas distorções podem ocorrer em virtude de vacâncias extras na estrutura ou devido à dopagem dos íons A e B com  $A'$  e  $B'$

respectivamente, de modo a formar uma estrutura do tipo  $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_3$ , o que pode causar mudanças nas propriedades do material [38, 39]. Outro fator que pode justificar as distorções é quando os cátions que ocupam o sítio A são pouco volumosos, de modo que, para acomodar esses cátions e estabilizar energeticamente a estrutura cristalina, é necessária uma inclinação das ligações B-O no octaedro  $BO_6$  [35].

**Figura 02:** a) Estrutura cúbica perfeita; b) Estrutura distorcida e com inclinação do octaedro  $BO_6$ , modificando o ângulo das ligações B-O.



**Fonte:** VILLEGAS (2006) [38].

Os metais que ocupam as posições A e B na perovskita  $ABO_3$ , apresentam estados de oxidação de tal maneira que a soma das cargas é igual a 6+ e geralmente, cada um exibe estado de oxidação 3+. É possível fazer substituições e mudar os estados de oxidação dos metais envolvidos, porém isso não deve ser arbitrário, a fim de evitar a destruição da estrutura perovskita. Tal estrutura permite a produção de perovskitas diversificadas usando uma variedade de metais sem alterar sua matriz, promovendo um grande avanço em descobertas de novas propriedades desses materiais [40, 41].

As perovskitas, em geral, apresentam baixa área superficial em virtude das elevadas temperaturas aplicadas nos processos de síntese. Por isso, esses óxidos não são eficientes em reações que dependem de uma elevada área de contato para interação com os reagentes. Desse modo, as perovskitas apresentam melhor atividade em processos de reações que envolvem a transferência de elétrons e interações superficiais. Isso se deve às habilidades de oxirredução dos metais que ocupam o sítio B e também das vacâncias de oxigênio na estrutura [41].

Características tais como resistência mecânica, capacidade de oxidação e redução, além de bom comportamento condutor, conferem aos óxidos do tipo perovskita um grande poder de catálise. Por isso, são amplamente utilizados, principalmente na catálise da reação de produção de monóxido de carbono (CO) e de gás de síntese ( $H_2$  e CO) [42, 43]. O metal de transição que ocupa a posição B na estrutura da perovskita encontra-se altamente disperso na matriz do óxido misto, tal característica pode evitar problemas catalíticos tais como deposição de coque e sinterização [44].

Propriedades como condutividade, substituição parcial dos cátions A e B, mobilidade de oxigênio e defeitos estruturais empregam as perovskitas em atividades tais como, processos de oxidação de metano ( $CH_4$ ), combustão de hidrocarbonetos e oxicloração do etano ( $C_2H_6$ ), que é um dos processos de síntese do PVC [45]. Outra propriedade importante das perovskitas é a estabilidade de metais em estados de oxidação incomuns, como é o caso do níquel que normalmente é encontrado na forma mais estável com carga  $2+$ , porém, nos óxidos mistos do tipo  $LaNiO_3$ , o  $Ni^{3+}$  se mantém estável [46].

Recentemente, foram estudadas novas aplicações para as perovskitas, como é o caso da utilização na forma de nanoestruturas em dispositivos eletrônicos, pois apresentam propriedades piezoelétricas, as quais podem ser aproveitadas no mercado de serviços da informação, comunicação e automação [47]. Também há registro do emprego das perovskitas na produção de LED, utilizando óxidos dopados com o cátion  $Eu^{3+}$  ocupando a posição A' [48]. Além disso, verificou-se a atividade catalítica das perovskitas na produção de biodiesel através de metanólise a partir de óleos vegetais [49].



### 1.3.1 Função dos cátions nos sítios A e B

De modo geral, os cátions localizados nos sítios A e B das perovskitas tipo  $ABO_3$  apresentam funções distintas, mas se complementam de modo a contribuir para a aplicação do material. Dessa forma, a interação entre os dois cátions na estrutura da perovskita gera uma característica particular para cada material, de acordo com o metal utilizado em cada sítio. Nesse contexto, são estudadas síntese, caracterização e aplicação dos óxidos do tipo perovskita, a fim de propor substituição e dopagem dos cátions nos sítios A e B e então são avaliadas as características e eficiência dos materiais sintetizados [50].

O estudo das perovskitas torna-se relevante em virtude dessa possibilidade de variação dos metais nos sítios A e B sem que haja mudança significativa na estrutura cristalina. Isso pode ser explicado pelo fato de que, quando o octaedro  $BO_6$  encontra-se na superfície do plano da estrutura cristalina há um desvio da simetria octaédrica perfeita, porém os níveis de energia dos orbitais d do metal apresentam apenas pequenas mudanças [51]. É provável que esse comportamento energético permaneça independente do metal que ocupe o sítio B. Tais características promovem uma variedade de perovskitas com diferentes propriedades físicas, químicas e eletrônicas. As interações entre os metais dos sítios A e B foram estudadas para a perovskita  $LaNiO_3$  e foi verificado que há a formação de sítios ativos na interface  $Ni - La_2O_3$  [50].

Foi verificado que o  $LaMnO_3$  apresenta uma importante propriedade de adsorção e dessorção de oxigênio no cristal sem modificações na estrutura cristalina da perovskita. Tal característica ocorre devido a mudanças espontâneas no estado de oxidação do manganês. Isso confere a esse óxido uma ótima atuação catalítica na produção de imidazol-[1,2  $\alpha$ ]-piridina, o qual apresenta algumas funções biológicas, tais como atividade antimicrobiana e inibidora de HIV-1 [52].

Estudos acerca da combustão do metano mostraram eficiência das perovskitas com lantânio no sítio A e metais de transição tais como ferro, cobalto ou manganês compondo o sítio B. Nesse caso, foi verificado que as conversões são melhores quando o manganês ocupa o sítio B em perovskitas simples  $LaMnO_3$  ou dopadas com magnésio  $LaMn_{1-x}Mg_xO_3$ , sendo que a atividade desta última depende

de faixas específicas de temperatura, em virtude da presença do magnésio que influencia no estado de oxidação do manganês e na adsorção e dessorção de oxigênio [53, 54, 55].

### 1.3.2 Perovskitas não estequiométricas

As perovskitas podem ser sintetizadas na forma não estequiométrica, ou seja, com fórmula molecular diferente da ideal  $\text{ABO}_3$ . Exemplos de perovskitas não estequiométricas podem ser observados quando há falta de um ou mais átomos de oxigênio que assumem função de ligante no octaedro  $\text{BO}_6$ . Isso faz com que os oxigênios restantes se coordenem ao metal B através de outra simetria, provocando distorção da sua estrutura cúbica ideal. Essa falta de oxigênio é provocada para compensar a diminuição da estequiometria dos átomos provenientes dos sítios A e/ou B em seus estados de oxidação normais. Assim, é necessária uma quantidade estequiométrica menor de oxigênio para manter a neutralidade elétrica. Esses defeitos também podem ser observados em casos que há excesso de oxigênio [56].

Os óxidos do tipo perovskitas não estequiométricas também são relevantes, uma vez que foi reportada a forte correlação entre esses defeitos com a estrutura cristalina e propriedades tais como entalpia, entropia e estabilidade do estado de oxidação. Tais modificações em algumas propriedades do material são muito importantes, visto que promovem melhorias em termos de tempo de reação, além da contribuição para o estudo e síntese de novos materiais [57].

Foram verificados trabalhos de síntese, caracterização e aplicação que apresentaram bons resultados usando perovskitas não estequiométricas. Porém a atividade desses materiais irá depender das peculiaridades da reação e do tipo de perovskita, por exemplo, o óxido misto de forma genérica  $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-x}$  apresenta melhores conversões para a oxidação total do metano quando  $x = 0$  [58]. Já a perovskita  $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{MnO}_3$  não estequiométrica, dopada com potássio apresentou melhoria em sua atividade catalítica para a combustão da etil-metil-cetona em relação ao catalisador estequiométrico [59].

## 1.4 Sínteses de óxidos tipo perovskita

Diferentes rotas de síntese são propostas a fim de produzir perovskitas com maiores áreas superficiais, menores tamanhos dos cristalitos, maior cristalinidade e estruturas que contribuam para melhor desempenho desses óxidos. O método proteico modificado e a mecanossíntese são exemplos de processos pelos quais é possível obter óxidos do tipo perovskita e ambos envolvem etapas de reações no estado sólido, as quais são cruciais para a formação da fase almejada.

### 1.4.1 Reações no estado sólido

As reações no estado sólido são assim denominadas porque seus materiais de partida estão originalmente no estado sólido e o produto formado também será um sólido. Porém, como essas reações ocorrem a elevadas temperaturas, alguns dos sólidos envolvidos no processo podem fundir e mesmo com um dos componentes estando na fase líquida, tais reações continuam a ser chamadas de reações no estado sólido. Inicialmente, essas reações ocorrem através do contato entre os cristais, seguidas da difusão de íons através dos retículos cristalinos das substâncias envolvidas. No ponto de contato entre dois cristais é formada uma interface, na qual é gerada a fase do produto, essa etapa é chamada de nucleação [60].

Sabe-se, por exemplo, que em um sólido cristalino os íons estão organizados no retículo de modo bastante estável e interagindo eletrostaticamente uns com os outros, por isso, não é fácil promover a difusão iônica necessária para esse tipo de reação. Dessa forma, para que ocorra uma reação no estado sólido é necessário o envolvimento de altas energias, as quais são fornecidas através do emprego de elevadas temperaturas. Além disso, a difusão depende do tamanho das partículas, da homogeneidade e do grau de contato entre os grãos dos reagentes. Por este motivo, antes do tratamento térmico, os materiais passam por processos, tais como co-precipitação e mecanossíntese [60].

As reações no estado sólido são muito utilizadas para a produção de materiais cerâmicos do tipo perovskitas. Foi realizado um estudo que mostrou a

síntese de perovskitas através de processos utilizando métodos modificados de reações no estado sólido, fazendo com que exista uma etapa anterior à calcinação, na qual os precursores reagem com substâncias que facilitam a formação da estrutura da perovskita a temperaturas mais baixas. A temperatura usada na calcinação permite a decomposição de tais substâncias e a fase perovskita é formada através de reações no estado sólido. Isso é de considerável relevância, uma vez que temperaturas menores viabilizam a reprodução do método com menos custo energético e evitam que a temperatura utilizada seja muito próxima à temperatura de fusão de um ou mais componentes da síntese [61].

Além da perovskita, outras fases também são produzidas por meio das reações no estado sólido. Por isso, há preocupação em estudar o mecanismo dessas reações, detalhando o comportamento dos íons nas superfícies da estrutura cristalina referente a cada reagente. É o caso do mecanismo da reação interfacial específica entre as superfícies (110) do óxido de zinco (ZnO) e (001) da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), em que foi verificado que existe uma etapa na qual são formados compostos intermediários instáveis e estes são transformados no produto final, que é a fase espinélio  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , a qual é termodinamicamente estável [62].

#### 1.4.2 Método proteico modificado

Esse método de síntese é avaliado como uma maneira alternativa e de baixo custo para produzir óxidos do tipo perovskita. Além disso, não há produção de resíduos [63]. A principal desvantagem desse método pode ser atribuída aos produtos da decomposição da matéria orgânica durante o tratamento térmico, pois a depender do agente quelante utilizado, podem ser liberadas substâncias tóxicas.

Nesta rota química, a formação do óxido acontece em virtude da complexação do agente quelante com os cátions em solução, assim como ocorrem pelos métodos convencionais de Pechini, precursores quelantes e precursores poliméricos. Porém, no método proteico modificado, o agente quelante é substituído por uma substância de alto teor proteico, desse modo, a reação se processa com menos etapas, pois a interação ocorre diretamente com os aminoácidos da composição proteica [13].

Uma das etapas do método proteico modificado envolve a formação de sistemas aquosos viscosos, os quais são formados em virtude da coordenação entre as proteínas do ligante com os cátions, originando uma cadeia polimérica inorgânica. Desse modo, ocorre a modificação das propriedades físico-químicas do sistema, formando uma dispersão na qual as partículas não são decantadas pela ação da gravidade [64].

O método proteico modificado é derivado do método sol-gel proteico, o qual foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe. Nesse estudo, utilizou-se água de coco como fonte proteica e também como solvente de sais para o desenvolvimento de filmes finos de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , que são usados em microcircuitos de microbaterias [65].

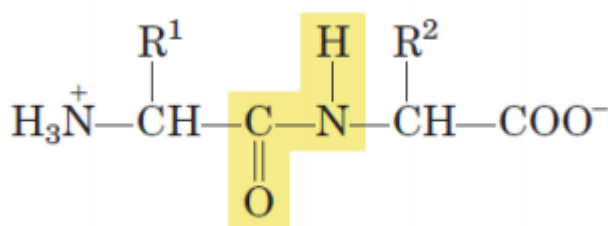
Considerando os excelentes resultados adquiridos com a formação de óxidos nanoestruturados, monofásicos, de adequada área superficial e com tamanho de grãos menores, este método torna-se relevante para a produção de materiais com estrutura do tipo perovskita [66, 67]. Desse modo, um estudo acerca da síntese de perovskitas do tipo  $\text{LaNiO}_3$  usando colágeno como agente quelante obteve bons resultados ao ser comparado com os métodos convencionais [13]. As matérias primas utilizadas como agentes quelantes geralmente não são padrões analíticos, ou seja, são adquiridas em casas comerciais de produtos naturais, sem que haja qualquer tipo de purificação extra e os resultados apurados mostraram-se satisfatórios, uma vez que se conseguiu formar a estrutura perovskita e aplicá-las na produção de gás de síntese, tornando o método reprodutível [13, 14].

Além do colágeno, existem outras matérias primas que podem ser usadas como agente quelante, desde que apresentem alto teor proteico. Um exemplo é a soja, a qual possui, em média, 40% de proteínas em sua composição, de modo que a leucina e a lisina compõem o conteúdo proteico presente em maior quantidade [68, 69]. Com a finalidade de verificar se ocorrem diferenças nas características estruturais da fase perovskita, os experimentos podem ser realizados com a fibra da soja ou com a proteína isolada, possibilitando verificar a influência da composição do agente quelante na formação do material de interesse. Não há nenhum registro na literatura utilizando a proteína da soja como agente quelante para obtenção de

materiais com estrutura perovskita e levando em consideração seu conteúdo proteico, torna-se relevante a investigação dessa matéria prima como potencial contribuinte para algumas melhorias nas propriedades desses materiais.

As proteínas são formadas por aminoácidos unidos através de ligações peptídicas (Figura 03). Na reação em solução aquosa, durante a síntese através do método proteico modificado, ocorre complexação entre os grupos doadores de densidade eletrônica presentes na proteína da soja com os íons metálicos. Dessa forma, nota-se que o oxigênio e o nitrogênio, provenientes de grupos carboxilatos e aminas, respectivamente, têm pares de elétrons disponíveis para doar aos cátions presentes na solução, configurando-se como potenciais bases de Lewis na reação de complexação [66].

**Figura 03:** Forma geral de uma ligação peptídica.



**Fonte:** Lehninger (2002) [70].

#### 1.4.3 Mekanossíntese

A mekanossíntese consiste em um método de síntese de materiais que promove reações dos componentes precursores por meio de moagem a altas energias e posterior calcinação, envolvendo efetivas reações no estado sólido. Este método foi estudado e desenvolvido em 1966 por John Benjamin e colaboradores no laboratório Paul D. Merica na INCO (*International Nickel Company*) quando o grupo visava obter uma superliga de níquel [71, 72].

O equipamento usualmente utilizado nesse processo é o moinho de esferas e as principais variáveis consideradas para uma moagem eficiente são velocidade

de rotação, quantidade de esferas, razão mássica pó/esferas, atmosfera de reação, materiais constituintes das esferas e do vaso de moagem, além do tempo de rotação, o qual não pode ser muito grande para que não ocorra contaminação do material pelos componentes que constituem as esferas e o vaso de moagem [71].

A rotação a que os reagentes são submetidos é um dos principais fatores observados em uma síntese mecanoquímica. Isso se deve ao fato de que a energia empregada ao sistema é tanto maior quanto maior for a velocidade de rotação, de modo que essa relação pode ser favorável ou não. Se a energia do sistema aumenta, conseqüentemente a temperatura do mesmo é elevada e isso pode desfavorecer a reação, provocando decomposição ou formação de fases indesejadas, porém, determinadas sínteses são favorecidas com o aumento da temperatura. Por isso é importante realizar pesquisas e testes para encontrar a velocidade ótima de cada processo [72].

A moagem de alta energia é estudada, dentre outras finalidades, para a síntese de materiais cerâmicos, tais como os óxidos mistos do tipo perovskita. Em geral, os precursores são óxidos simples que são submetidos a determinados períodos de moagem em moinho de esferas. As reações ocorridas são devido ao impacto das esferas com os pós em virtude das rotações empregadas, além disso, o tempo total de moagem é de grande importância e pode variar a depender do material. Após a moagem, ainda há tratamento térmico a elevadas temperaturas, a fim de formar a estrutura desejada [71, 73].

No momento da moagem, o atrito entre esferas e pós permite que estes sejam fragmentados, comprimidos e deformados, de modo que as características dos cristais são modificadas. Nesse processo, há o estímulo da reação no estado sólido através da ativação mecânica em virtude dos choques, formando uma nova superfície. Os choques contínuos provocam a diminuição do tamanho das partículas, gerando mudanças nas características do material, tais como deformação da estrutura cristalina, variações em suas particularidades químicas e físico-químicas e até o aparecimento de outras fases. Todas essas mudanças nos compostos precursores preconizam o início das reações entre eles [74].

Para que uma reação via mecanossíntese se processe, a energia de ativação é fornecida por meio da moagem, de modo que a formação do produto final

depende das características estruturais dos materiais de partida e da variação da energia livre de Gibbs. Estudos recentes mostram a formação de óxidos com estrutura perovskita através da mecanossíntese, de modo que os produtos apresentaram-se como partículas de tamanho nanométrico e estrutura nanocristalina, expondo a viabilidade do método para a síntese desses tipos de óxidos [74, 75].

É possível formar a fase perovskita a partir de diferentes óxidos pela moagem de alta energia seguida de tratamento térmico. Um exemplo é a formação da fase antiferromagnética da ortoferrita ( $\text{LaFeO}_3$ ) a partir do óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) e dos óxidos de ferro nas formas magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [11]. Além de promover a síntese de materiais por mecanossíntese, é importante estudar o comportamento das amostras frente a determinadas condições, além de aplicar os materiais de acordo com suas propriedades. A literatura mostra a síntese da perovskita não estequiométrica e dopada com estrôncio  $\text{Pr}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  por mecanossíntese, além disso, apresenta estudos que identificaram que tal material exibe comportamento semicondutor e elevada resistência magnética [76].

Dentre as principais vantagens da mecanossíntese, destaca-se o fato de não haver produção de resíduo. É um método simples e realizado em poucas etapas, ideal para utilização na indústria em moinhos potentes. Além disso, o processo de moagem diminui o tamanho das partículas, aumenta a superfície de contato e a homogeneidade dos grãos dos reagentes, facilitando a difusão dos íons na etapa do tratamento térmico por meio das reações no estado sólido [60]. A principal desvantagem desse método é a necessidade de combinar as condições de moagem, tais como tempo e velocidade de rotação, além da razão mássica pó/esferas apropriadas para cada tipo de material.

## 1.5 Remoção de corantes

Os sistemas aquáticos sofrem diariamente a ação de agentes poluentes e contaminantes provenientes de diversas atividades antrópicas. Os agentes poluentes são aqueles que quando estão em meio aquático, modificam algumas



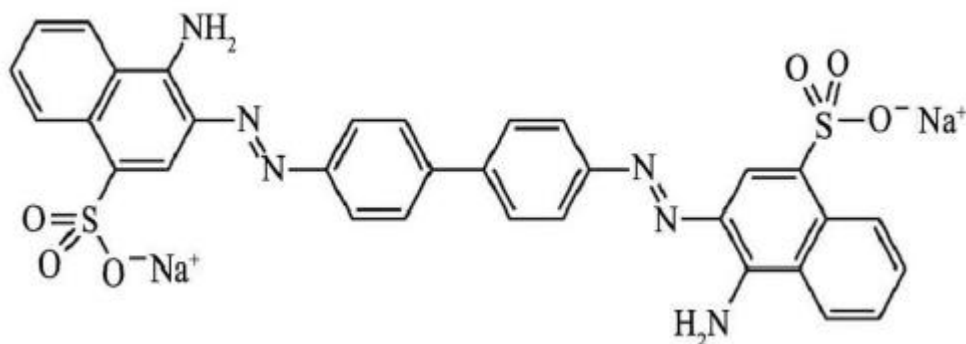
propriedades físico-químicas da água, degradando a qualidade ambiental da mesma. Já os agentes contaminantes caracterizam-se como substâncias tóxicas ou microrganismos patogênicos, provocando doenças aos seres humanos, animais e vegetais que entram em contato com a água contaminada [77, 78].

A qualidade da água potável é primordial para garantir a saúde e o bem estar da população. Porém, o desconhecimento da existência de contaminantes e poluentes em sistemas aquáticos faz com que o consumo dessa água torne-se perigoso, uma vez que a mesma pode ser destinada para beber, tomar banho, preparar alimentos e para irrigação. Os poluentes químicos tem sido uma grande preocupação nos dias atuais e classificam-se em orgânicos, inorgânicos, metais pesados e podem ser provenientes de escoamento urbano e até mesmo de fontes domésticas [77].

Nesse contexto, determinados segmentos industriais, tais como têxtil, farmacêutico, alimentício, papel e celulose trazem uma grande problemática em seus processos de produção: a presença de corantes em águas residuais. Desse modo, existe a possibilidade de contaminação dos solos e dos sistemas aquáticos devido ao descarte inadequado dos efluentes. Além disso, a contaminação pode ser difundida para sistemas distantes, dificultando a identificação e o controle do problema [79, 80].

Os corantes podem ser classificados como ácidos, básicos, corantes azo, além dos corantes formados por complexos metálicos. Os corantes azo apresentam como principal característica o grupo cromóforo contendo dupla ligação de átomos de nitrogênio ( $-N=N-$ ), este grupo é o responsável pela coloração e absorve energia na região do visível. Um exemplo de corante azo é o vermelho congo, cuja estrutura molecular é representada pela Figura 04 [81, 82]. Sua estrutura apresenta anéis aromáticos, além disso, é solúvel em água devido aos grupos funcionais polares e exibe elevado potencial tóxico, podendo gerar metabólitos carcinogênicos, por isso sua presença no meio ambiente é preocupante [83].

**Figura 04:** Estrutura molecular do vermelho congo.



**Fonte:** Bradha (2015) [81].

O despejo dos efluentes industriais no meio ambiente deve ocorrer apenas após o tratamento adequado, de maneira que a quantidade das substâncias contaminantes esteja dentro de um limite aceitável pela lei [84]. Na legislação brasileira atual, não há um limite específico para a concentração de corantes em sistemas aquáticos. Porém, de acordo com a Resolução nº 375 de 2005 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), não é permitido o descarte de corantes provenientes de qualquer fonte gerada pelo homem que não sejam removidos por processos convencionais, tais como coagulação, filtração ou sedimentação [85].

O tratamento da água para remoção de corantes pode ser realizado por alguns processos químicos. Recentemente, foi reportada a degradação do corante vermelho congo, através do processo de oxidação eletroquímica avançada utilizando vários eletrólitos e o acompanhamento da degradação foi realizado através de análises por cromatografia líquida de alta eficiência das soluções tratadas [79].

A degradação do vermelho congo também foi verificada através do processo de fotocatalise. Assim, materiais do tipo perovskita foram usados como fotocatalisadores na forma não estequiométrica e dopada:  $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,2}\text{TiO}_{3,5-\delta}$ , (A= Ba, Sr, Ca). Em tal trabalho foi obtido um ótimo resultado, de modo que a perovskita com A = Ba obteve degradação de aproximadamente 80% em um tempo de 60 minutos. Nesse caso, foi utilizada a espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis para o acompanhamento da degradação do corante [81].

A degradação de corantes azo através de técnicas com menores custos e baixo impacto ambiental, despertou o interesse de pesquisadores na última década. Assim, a literatura reporta a degradação desses corantes através da biodegradação, utilizando bactérias, fungos e algas. Entretanto, para esses tipos de procedimentos são necessários alguns cuidados, fatores tais como concentração de oxigênio, temperatura, pH e concentração de carbono e nitrogênio interferem no processo de degradação [86].

Há estudos aplicando as perovskitas em atividades com reações no estado gasoso, as quais são realizadas em elevadas temperaturas e exigem muito de suas propriedades estruturais, uma vez que são materiais que apresentam elevadas resistências térmica e mecânica [42, 43]. Porém, outras propriedades podem ser exploradas, tais como suas habilidades de oxidação e redução em meio aquoso. É importante investigar se a estabilidade das perovskitas é mantida nessas condições, pois as mesmas podem desempenhar um papel muito importante nas etapas de remoção de corantes dos sistemas aquáticos através da interação dos sítios ativos com os grupos cromóforos dos corantes [81].

A estrutura das perovskitas possibilita uma característica muito importante nas reações de oxirredução: a transferência de elétrons. É com base nessa premissa que as perovskitas podem atuar na remoção de corantes azo dos sistemas aquáticos. As perovskitas do tipo  $\text{LaMnO}_3$ , comumente chamadas de manganitas, exibem fortes propriedades que favorecem as reações de oxirredução [87]. Em função disso, observam-se mudanças no estado de oxidação do manganês entre  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ , possibilitando a captura de oxigênio na estrutura da perovskita. A literatura mostra que o  $\text{LaMnO}_3$  dopado com Ni no sítio B também apresenta alto potencial de captura de oxigênio [88].

Os cátions situados no sítio B são os sítios ativos das perovskitas e interagem diretamente com os reagentes. As reações podem ocorrer de modo que, ao final, a perovskita seja recuperada e utilizada novamente até que dure seu tempo de vida útil. Porém, também podem ocorrer reações em que o sítio ativo apresenta orbitais com orientação e energia adequadas para que ocorram ligações efetivas com os reagentes. Esses tipos de interações dependem da superfície da perovskita [88].

É notória a preocupação com a presença de corantes azo em sistemas aquáticos e suas consequências desastrosas para o ecossistema e para a saúde dos seres humanos. Desse modo, torna-se relevante estudar e desenvolver materiais eficientes na remoção de tais contaminantes do meio ambiente. Diante do exposto, além de estudar o desempenho das perovskitas nessa atividade, é importante avaliar se o método de síntese e o tipo de metal empregado interferem na eficiência do material como adsorvente.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Estudar o efeito do método de síntese e do tipo de metal na obtenção de materiais com estrutura perovskita para remoção de corantes através da adsorção.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Sintetizar os materiais  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaMnO}_3$  pelo método proteico modificado utilizando a proteína isolada da soja como agente quelante;
- Sintetizar os materiais  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaMnO}_3$  pelo método da mecanossíntese;
- Avaliar e comparar a formação da fase perovskita formada pelo método proteico modificado e pela mecanossíntese, através das técnicas de TG/DTG, FTIR, UV-Vis, adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K e DRX;
- Avaliar a formação das fases perovskitas em relação ao metal de transição utilizado no sítio B;
- Avaliar e comparar o desempenho das perovskitas, em relação ao método de síntese e ao tipo de metal utilizado no sítio B, para adsorção do corante vermelho congo;
- Avaliar a manutenção da estrutura perovskita após os testes de adsorção e recuperação.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados para os procedimentos de síntese por mecanossíntese e pelo método proteico modificado usando proteína da soja como agente quelante, bem como os reagentes utilizados nos ensaios de adsorção estão listados na Tabela 01.

**Tabela 01:** Reagentes utilizados para síntese e aplicação das perovskitas.

Reagente	Fórmula Molecular	Marca	Pureza (%)
Nitrato de níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	97,0
Nitrato de manganês tetrahidratado	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Neon	98,8
Nitrato de lantânio hexahidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	J.T. Baker	99,9
Óxido de níquel III	$\text{Ni}_2\text{O}_3$	Vetec	78,0
Óxido de manganês II	$\text{MnO}_2$	Merck	87,0
Óxido de lantânio III	$\text{La}_2\text{O}_3$	Vetec	99,9
Oxalato de amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,0
Proteína isolada da soja	-	Nutrimix	-
Vermelho Congo	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$	Riedel-de Haen	-

#### 3.2 Síntese das perovskitas

Os óxidos mistos do tipo perovskita foram sintetizados por dois métodos diferentes: mecanossíntese e método proteico modificado usando a proteína da soja como agente quelante.

A Tabela 02 identifica todos os materiais sintetizados, seguidos de suas siglas, de acordo com o método e as condições de síntese.

**Tabela 02:** Métodos e condições de síntese para o preparo das perovskitas.

<b>Amostra</b>	<b>Sigla</b>	<b>Método de Síntese</b>	<b>Temperatura de Calcinação (°C)</b>	<b>Rotação (rpm)</b>
LaMnO <sub>3</sub>	LM-S	Proteico modificado	350	-
LaMnO <sub>3</sub>	LM <sub>7</sub> -S	Proteico modificado	700	-
LaMnO <sub>3</sub>	LM <sub>9</sub> -S	Proteico modificado	900	-
LaMnO <sub>3</sub>	LM-M <sub>400</sub>	Mecanossíntese	Não calcinado	400
LaMnO <sub>3</sub>	LM <sub>7</sub> -M <sub>400</sub>	Mecanossíntese	700	400
LaMnO <sub>3</sub>	LM <sub>9</sub> -M <sub>400</sub>	Mecanossíntese	900	400
LaMnO <sub>3</sub>	LM-M <sub>500</sub>	Mecanossíntese	Não calcinado	500
LaMnO <sub>3</sub>	LM <sub>7</sub> -M <sub>500</sub>	Mecanossíntese	700	500
LaMnO <sub>3</sub>	LM <sub>9</sub> -M <sub>500</sub>	Mecanossíntese	900	500
LaNiO <sub>3</sub>	LN-S	Proteico modificado	350	-
LaNiO <sub>3</sub>	LN <sub>7</sub> -S	Proteico modificado	700	-
LaNiO <sub>3</sub>	LN <sub>9</sub> -S	Proteico modificado	900	-
LaNiO <sub>3</sub>	LN-M <sub>400</sub>	Mecanossíntese	Não calcinado	400
LaNiO <sub>3</sub>	LN <sub>7</sub> -M <sub>400</sub>	Mecanossíntese	700	400
LaNiO <sub>3</sub>	LN <sub>9</sub> -M <sub>400</sub>	Mecanossíntese	900	400
LaNiO <sub>3</sub>	LN-M <sub>500</sub>	Mecanossíntese	Não calcinado	500
LaNiO <sub>3</sub>	LN <sub>7</sub> -M <sub>500</sub>	Mecanossíntese	700	500
LaNiO <sub>3</sub>	LN <sub>9</sub> -M <sub>500</sub>	Mecanossíntese	900	500

### 3.2.1 Método proteico modificado

Este método utilizou a proteína da soja como agente quelante com uma razão mássica metal/ligante na proporção 1,0:1,0, a qual já foi testada em trabalhos anteriores, porém com a fibra da soja ao invés da proteína isolada [14].

Para a síntese do material do tipo LaNiO<sub>3</sub>, inicialmente, 1,2250 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O foi dissolvido em 100 mL de água destilada a 30°C e mantido sob agitação magnética durante 30 minutos. Posteriormente, foi adicionado 1,7702 g de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O mantendo a agitação por mais 30 minutos a 30°C. Após esse tempo

o sistema foi submetido a uma elevação de temperatura até estabilizar em 70°C, quando foi adicionado 1,2250 g da proteína da soja e mantido sob agitação durante 1 hora. Observou-se aumento da viscosidade do sistema aquoso e o mesmo foi submetido à etapa de pré calcinação com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> até chegar à temperatura de 350°C na qual permaneceu durante 2 horas, formando o pó precursor [13]. Uma parte do pó precursor foi calcinada a uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> até alcançar 700°C, permanecendo por 2 horas. Outra parte foi calcinada a 900°C por 2 horas com taxa de 10°C min<sup>-1</sup>. O restante foi armazenado para análises posteriores.

Para a síntese do material do tipo LaMnO<sub>3</sub> foram repetidos exatamente os mesmos procedimentos descritos acima, porém utilizando 1,0495 g do Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O em substituição ao Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, de modo que os demais reagentes foram mantidos, mudando-se apenas as massas: 1,7710 g de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e 1,0495 g de proteína da soja.

### 3.2.2 Mekanossíntese

O preparo dos óxidos tipo perovskita foi realizado utilizando um moinho de esferas da marca Retsch, modelo PM 100 com duas esferas com composição de carbeto de tungstênio, diâmetro de 15 mm e massa média de 26 g. Foi utilizado vaso porta amostra composto de carbeto de tungstênio e capacidade para 50 mL.

Para a síntese das perovskitas tipo LaNiO<sub>3</sub> foram utilizados o La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como materiais de partida. Pesaram-se massas em quantidades estequiométricas, a fim de obter 2,5 g de produto final. Para essa síntese foram utilizados procedimentos diferenciados na tentativa de conseguir formar a fase perovskita. O primeiro procedimento consistiu em adicionar as massas pesadas no vaso de moagem, tendo a proporção mássica pó/esferas de 1:20. O sistema vaso/esferas/pó foi submetido à rotação de 500 rpm durante 6 horas, de modo que a cada 2 horas de moagem havia uma pausa de 30 minutos. Ao final das 6 horas, uma parte do material foi retirada do moinho e transferida para um cadinho de porcelana e imediatamente submetida à calcinação a 10°C min<sup>-1</sup> até chegar a 900°C, permanecendo por 2 horas. Outra parte do material foi submetida à calcinação a



10°C min<sup>-1</sup> até chegar a 700°C permanecendo por 2 horas. O restante do pó retirado do moinho foi armazenado em um frasco para análises posteriores.

Na segunda tentativa de síntese, as massas pesadas foram adicionadas ao vaso de moagem, de modo que a proporção mássica pó/esferas se manteve 1:20. O sistema vaso/esferas/pó foi submetido à rotação de 400 rpm durante 9 horas, de modo que havia 15 minutos de repouso para cada duas horas e meia de moagem. Ao término das 9 horas, parte do material foi colocada em cadinho de porcelana e submetida à calcinação a 10°C min<sup>-1</sup> até chegar a 900°C permanecendo por 2 horas. Outra parte foi calcinada a 10°C min<sup>-1</sup> até 700°C durante 2 horas. O restante foi armazenado para análises posteriores.

Os mesmos procedimentos descritos acima foram utilizados para a síntese das perovskitas tipo LaMnO<sub>3</sub>, porém os materiais de partida foram MnO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Especificamente neste caso, foi necessário adicionar gotas de oxalato de amônio na mistura dos pós para promover a redução do Mn<sup>4+</sup> para o Mn<sup>3+</sup>. Dessa forma procedeu-se: para as sínteses a 500 rpm adicionaram-se 3 gotas e para as sínteses a 400 rpm adicionaram-se 10 gotas do agente redutor.

### 3.2.3 Ensaios de adsorção

Foram preparados 500 mL de uma solução aquosa de vermelho congo com concentração de 50 ppm. A mesma foi analisada em espectrofotômetro de absorção na região do UV-Vis de marca Shimadzu e modelo UV-1800, usando cubetas de plástico de 3,5 mL com caminho óptico de 1,0 cm, aplicando-se varredura no intervalo de comprimento de onda entre 400 a 700 nm e a curva obtida foi utilizada como referência. Foram transferidos 100 mL da solução referência para um béquer e adicionou-se 0,1g de perovskita. Posteriormente, o sistema foi submetido à agitação magnética e nos tempos determinados de 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 minutos, retirava-se uma alíquota de 6,0 mL, submetendo à centrifugação com rotação de 2100 rpm durante 2 minutos, a fim de separar a perovskita da solução. Para cada alíquota, o sobrenadante foi analisado por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis, aplicando-se as mesmas condições utilizadas na análise da solução referência. Verificou-se que o comprimento de onda de maior absorvância para a

análise da solução referência foi em 498 nm. Os valores de absorvância, nesse mesmo comprimento de onda, foram coletados para todas as amostras de soluções analisadas durante os ensaios de adsorção em presença da perovskita.

Os valores de eficiência de adsorção (E) foram calculados com base na equação 7.

$$E = \left( \frac{C - C_0}{C_0} \right) \times 100 \quad (7)$$

Onde:

C é a concentração final da solução em determinado tempo;

C<sub>0</sub> é a concentração inicial da solução.

Os valores das quantidades de corante adsorvido (q) em miligramas por grama de adsorvente foram calculados com base na equação 8.

$$q = \frac{V (C_0 - C_t)}{m} \quad (8)$$

Onde:

V é o volume da solução, em L;

C<sub>0</sub> é a concentração inicial da solução, em mg L<sup>-1</sup>;

C<sub>t</sub> é a concentração da solução no tempo t, em mg L<sup>-1</sup>;

m é a massa do adsorvente, em g.

### **3.3 Caracterização dos materiais**

#### **3.3.1 Análises termogravimétricas (TG/DTG)**

As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento de marca TGA Q50, localizado no Laboratório Multiusuário da Universidade Federal de Sergipe, campus de Itabaiana. Os procedimentos foram realizados em atmosfera de argônio, com fluxo de 60 mL min<sup>-1</sup> e a uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>. A faixa de temperatura utilizada foi de 20 a 900°C e a massa de amostra empregada variou de 5 a 10 mg.

#### **3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier da marca Shimadzu, modelo IRPrestige-2, localizado no Laboratório Multiusuário II da Universidade Federal de Sergipe, campus de São Cristóvão. As análises foram realizadas operando na faixa de número de onda entre 400 e 4000 cm<sup>-1</sup>, utilizando o método do preparo de pastilhas de KBr. Tais pastilhas foram preparadas sob pressão com KBr seco em estufa a 85°C durante 15 horas. Para visualizar os espectros referentes à cada amostra, foi subtraído espectro do KBr.

#### **3.3.3 Espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis**

Foi utilizado espectrofotômetro UV-Vis de marca Shimadzu e modelo UV-1800, localizado no Laboratório Multiusuário II da Universidade Federal de Sergipe, campus de São Cristóvão. As análises foram realizadas usando cubetas de quartzo de 3,5 mL com caminho óptico de 1,0 cm e aplicando-se varredura no intervalo de comprimento de onda entre 240 a 700 nm.

### 3.3.4 Difractometria de raios X pelo método do pó

Os procedimentos de difração de raios X foram realizados utilizando um difratômetro DMAX100 Rigaku, localizado no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, campus São Cristóvão. Utilizou-se radiação CoK $\alpha$  ( $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ ),  $2\theta$  no intervalo de 10 a  $60^\circ$  e passo de varredura de  $0,020^\circ\text{min}^{-1}$ . A identificação dos picos foi realizada através das fichas cristalográficas padrões JCPDS.

O tamanho médio do cristalito foi calculado através da equação de Scherrer (equação 9), de modo que o valor de  $\beta$  é obtido através da equação 10.

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (9)$$

$$\beta^2 = (B^2 - b^2) \quad (10)$$

D= Tamanho médio do cristalito;

$\lambda$  = Comprimento de onda da radiação eletromagnética;

$\theta$  = Ângulo da radiação eletromagnética;

$\beta$  = Largura a meia altura (FWHM) do pico de difração corrigida;

B = Largura a meia altura do pico de DRX da amostra;

b = Largura a meia altura do pico de DRX de uma amostra padrão.

### 3.3.5 Adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K

As amostras foram analisadas via adsorção de nitrogênio para obtenção da área superficial específica pelo método BET, desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller. As análises foram realizadas com 1 hora de degaseificação a  $300^\circ\text{C}$  e isoterma com sete pontos de adsorção em equipamento da marca Quantachrome,

modelo NOVA 1200e localizado no Laboratório Multiusuário I da Universidade Federal de Sergipe, campus de São Cristóvão.

### 3.3.6 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A técnica de EDX foi utilizada para verificar a existência de metais na amostra da proteína isolada da soja. A análise foi realizada em equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX-720HS, com tubo de ródio, localizado no Laboratório Multiusuário I da Universidade Federal de Sergipe, campus de São Cristóvão. O equipamento permite realizar medidas do  $^{11}\text{Na}$  ao  $^{92}\text{U}$ . A voltagem utilizada foi de 5 a 50 kV e empregaram-se curvas de calibração no modo quantitativo em atmosfera de ar. O procedimento foi realizado em triplicata.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise Térmica: Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

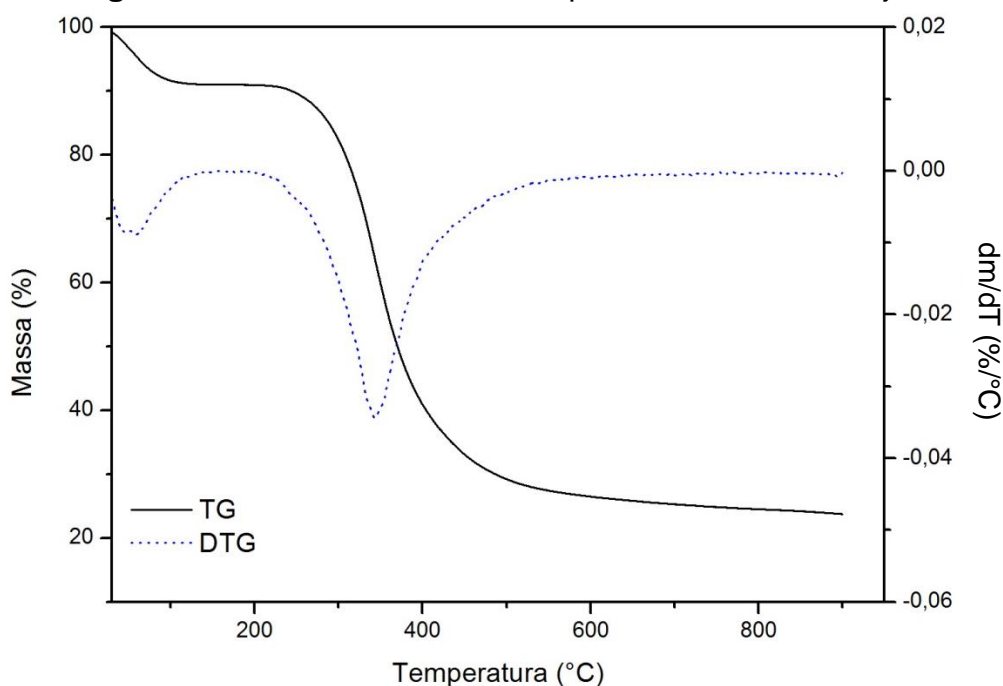
As análises de TG e DTG foram realizadas com a finalidade de observar as variações que ocorrem com as massas das amostras, as quais são causadas por transformações químicas e/ou físicas mediante aquecimento. Desse modo, é possível ter uma estimativa da temperatura mínima necessária para calcinar os precursores, garantindo que os compostos orgânicos remanescentes da síntese sejam decompostos [89].

Os resultados dos procedimentos de TG mostram eventos que podem ser referentes a reações de decomposição, oxidação, desidratação, entre outras. Quando acompanhados de DTG, os resultados são evidenciados de forma mais completa, pois além de identificar os eventos, é possível saber o intervalo exato de temperatura entre o início e o fim de cada um deles. Isso é possível porque o gráfico de DTG equivale à primeira derivada da curva de TG, de modo que a área do pico corresponde quantitativamente à variação de massa devido à diferença de temperatura que a amostra é submetida [89].

A Figura 05 mostra as curvas de TG e DTG da proteína da soja usada como agente quelante na reação. Desse modo, é possível verificar dois eventos: o primeiro ocorre no intervalo de temperatura entre 29 e 90°C, correspondendo à perda da água de hidratação que equivale a 7,11% em massa. O segundo evento, que ocorre no intervalo de 238 a 476°C, refere-se à perda de massa de 59,66% associada a fragmentos de aminoácidos. A partir de 476°C o material se mantém termicamente estável até a temperatura de 900°C, restando um resíduo equivalente a 20%, correspondendo a 1,38 mg. Tal quantidade de resíduo não era esperada, pois sabe-se que a proteína da soja apresenta em sua composição apenas material orgânico, o qual deveria ser decomposto em quase sua totalidade. Por causa da resistência a altas temperaturas, sugere-se que a composição do resíduo seja basicamente óxido metálico em virtude de algumas impurezas presentes na proteína da soja, a qual não traz em seu rótulo informações sobre possíveis processos de purificação [89, 90]. Para confirmar tal suspeita, a proteína da soja foi submetida a

análise de EDX, a qual confirmou a presença de 1,5 e 0,3% de sódio e cálcio respectivamente. A presença desses metais no agente quelante não compromete a formação da fase perovskita, mas tanto o cálcio quanto o sódio são capazes de se acomodar na estrutura, em virtude dos seus tamanhos adequados para o sítio A e formar perovskitas substituídas [34]. Mas só será possível verificar isso com análises de difratometria de raios X através de comparação com cartas cristalográficas.

**Figura 05:** Curvas de TG/DTG da proteína isolada da soja.



**Fonte:** Produção própria, 2017.

As amostras LM-S e LN-S são os pós precursores e apresentam manganês e níquel ocupando o sítio B, respectivamente. Esses materiais são resultados da calcinação dos sistemas aquosos a 350°C. Tal calcinação garante parte da liberação do material orgânico referente à proteína isolada da soja que atua como ligante, pois a mesma apresenta pontos de coordenação, os quais interagem com os íons metálicos. Essa temperatura ainda não é suficiente para promover as reações no estado sólido responsáveis pela formação da fase perovskita. Será possível perceber que as decomposições dos pós precursores ocorrem em temperaturas mais elevadas (Figuras 06 e 07) quando comparadas à da proteína isolada da soja (Figura 05). Isso ocorre em virtude da formação de carboxilatos decorrentes da

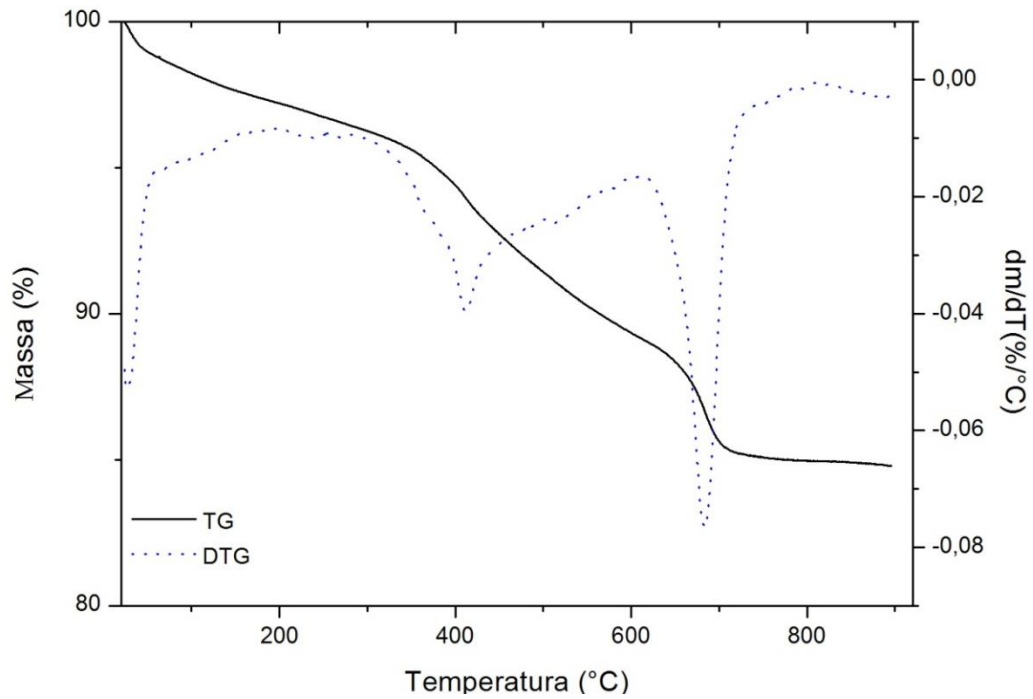
coordenação com os cátions metálicos na síntese via método proteico modificado [14, 60, 89].

A Figura 06 mostra as curvas de TG e DTG para a amostra LM-S. É possível verificar a ocorrência do primeiro evento entre 24 e 100°C, atribuindo-se à perda de 1,77% em massa referente à liberação de água em virtude da decomposição do precursor. A partir de 120°C há indício discreto da decomposição da matéria orgânica, na qual estão inclusos os aminoácidos oriundos da proteína da soja. No intervalo de temperatura de 321 a 610°C observou-se um evento no qual é registrada perda de 6,85% relativa à decomposição de espécies que contém aminoácidos, além de carboxilatos. Estes geram carbonatos, os quais são decompostos em temperaturas entre 610 até 720°C, correspondendo a uma perda de 3,94% [91]. A partir de 740°C até 900°C é possível observar que não há mais perdas de massa.

As curvas de TG e DTG para a amostra LN-S estão dispostas na Figura 07, indicando comportamento semelhante ao da amostra LM-S (Figura 06). No intervalo de 21 a 100°C ocorre o primeiro evento que pode ser atribuído à perda de água, correspondendo a 0,85% em massa. A partir de 100°C ocorre uma perda de massa gradativa e no intervalo de 295 a 337°C há um evento com perda mássica de 1,15% que provavelmente corresponde à decomposição de uma pequena quantidade de hidróxido de lantânio:  $\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{LaOOH} + \text{H}_2\text{O}$  [83]. No intervalo de temperatura de 337 a 566°C foi verificada uma perda de massa de 11,25% proveniente da decomposição de espécies que contém aminoácidos e carboxilatos. Os carboxilatos geram carbonatos, os quais se decompõem a partir de 566 até 700°C ocorrendo perda de massa equivalente a 2,98%. É possível observar um pequeno ganho de massa em 800°C e isso ocorre, provavelmente, devido a possíveis reações de oxidação de  $\text{Ni}^{2+}$  para  $\text{Ni}^{3+}$  [91].

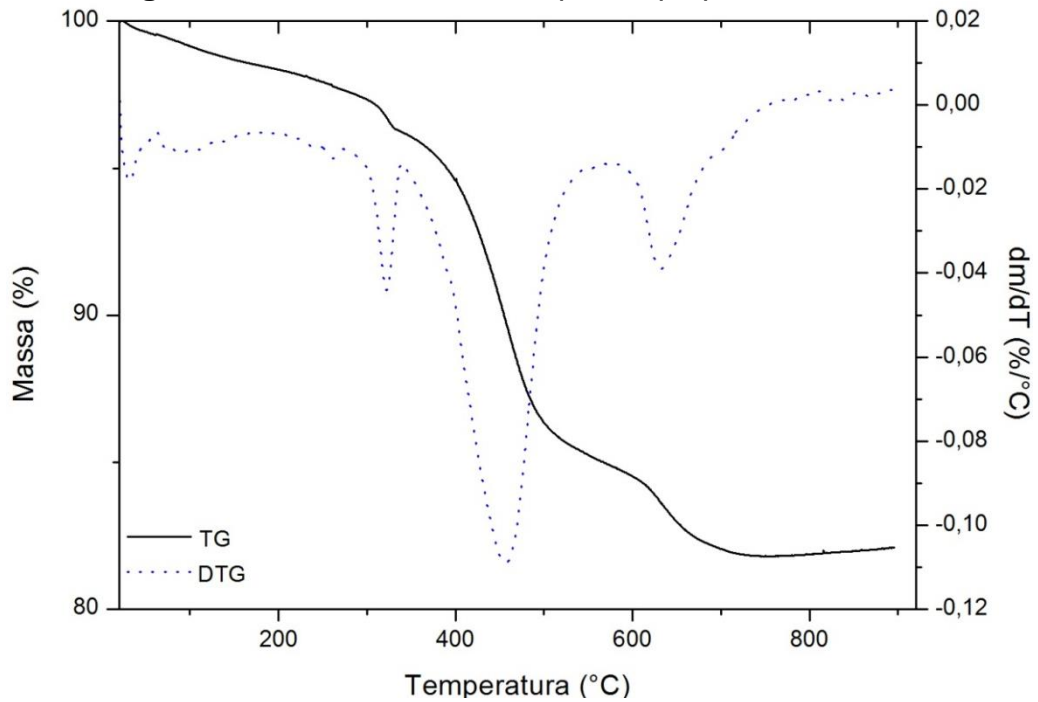


**Figura 06:** Curvas de TG/DTG para o pó precursor LM-S.



**Fonte:** Produção própria, 2017.

**Figura 07:** Curvas de TG/DTG para o pó precursor LN-S.



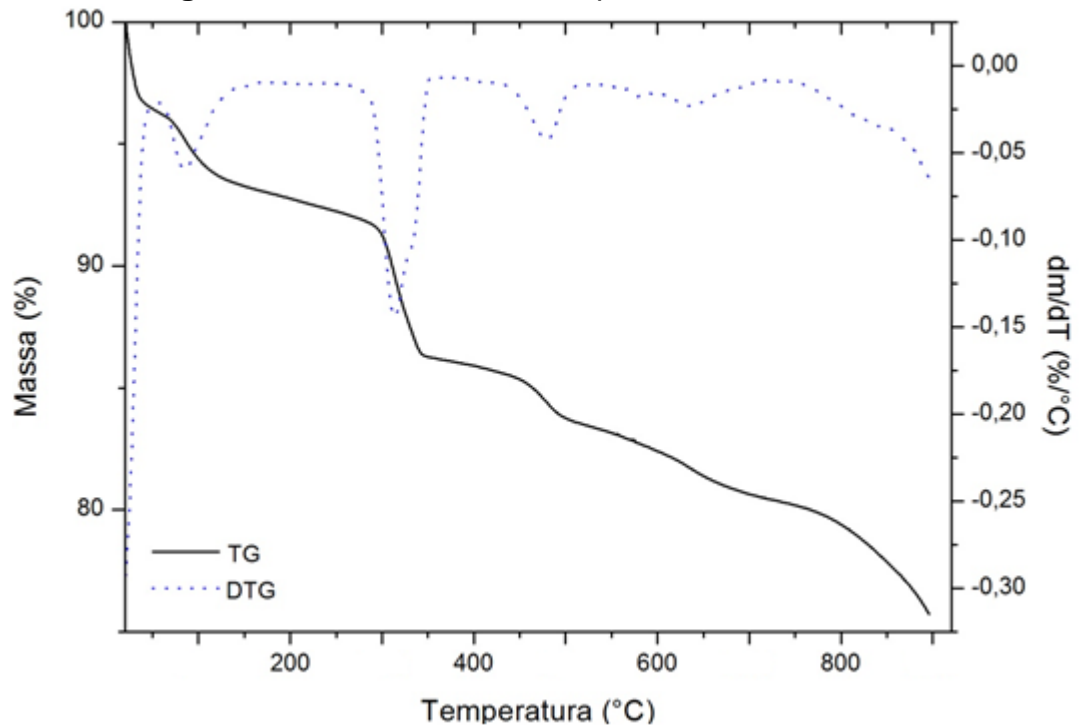
**Fonte:** Produção própria, 2017.

As Figuras 08 e 09 mostram as curvas de TG e DTG referentes às amostras antes da calcinação para materiais do tipo  $\text{LaMnO}_3$  sintetizados por mecanossíntese. Uma síntese consistiu em aplicar 500 rpm de rotação e seis horas de moagem com trinta minutos de repouso a cada duas horas, resultando na amostra LM-M<sub>500</sub>. A outra síntese consistiu em aplicar 400 rpm de rotação com nove horas de moagem e quinze minutos de repouso a cada duas horas e meia, resultando na amostra LM-M<sub>400</sub>.

Para a amostra LM-M<sub>500</sub> (Figura 08), observam-se duas perdas referentes à liberação de água proveniente da solução aquosa de oxalato de amônio, a qual foi adicionada antes da moagem. Tais perdas correspondem a 5,6% em massa entre 21 e 100°C e 2,4% entre 100 e 130°C. É muito provável que as perdas de massa que ocorrem na sequência correspondam à decomposição do  $\text{La(OH)}_3$  presente no  $\text{La}_2\text{O}_3$  usado como reagente de partida, o qual se caracteriza como um hidróxi-óxido. Verifica-se, então, perda de 5,57% no intervalo de 276 a 350°C, a qual pode ser atribuída à decomposição  $\text{La(OH)}_3 \rightarrow \text{LaOOH} + \text{H}_2\text{O}$ . Outro evento registra perda mássica de 1,76% na faixa de temperatura de 441 a 505°C, provavelmente, para a decomposição  $2\text{LaOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Em seguida, ocorrem perdas pouco significativas que podem ser referentes à decomposição de produtos, tais como oxicarbonatos no intervalo de 605 a 665°C, com perda de massa equivalente a 1,22% [92, 93].

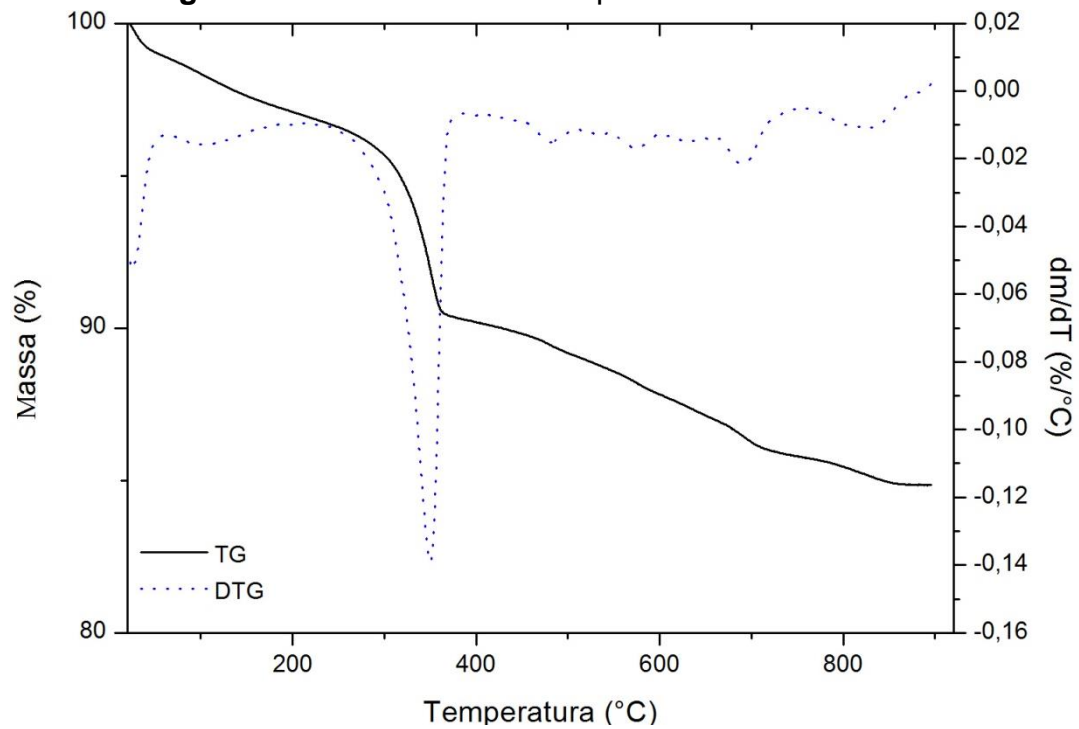
Para a amostra LM-M<sub>400</sub> (Figura 09), os eventos correspondentes à evaporação da água da solução de oxalato de amônio ocorrem com perda mássica de 1,64% entre 23 e 99°C e de 0,95% entre 62 e 135°C. É possível observar perda de massa no intervalo entre 280 e 370°C correspondendo a 5,73% relativa à decomposição  $\text{La(OH)}_3 \rightarrow \text{LaOOH} + \text{H}_2\text{O}$ . Entre 430 e 500°C ocorre perda de massa de 0,70% correspondente à decomposição  $2\text{LaOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . A perda de massa correspondente à decomposição de oxicarbonatos ocorre no intervalo de 668 a 713°C equivalendo a 0,82% em massa e entre 783 e 856°C com perda de 0,7% [92, 93, 94]. A partir de 840°C percebe-se que não há mais perdas de massa e isso evidencia que a síntese por moagem a 400 rpm promove a formação de precursores que formam resíduos mais estáveis em menores temperaturas.

**Figura 08:** Curvas de TG/DTG para a amostra LM-M<sub>500</sub>.



**Fonte:** Produção própria, 2017.

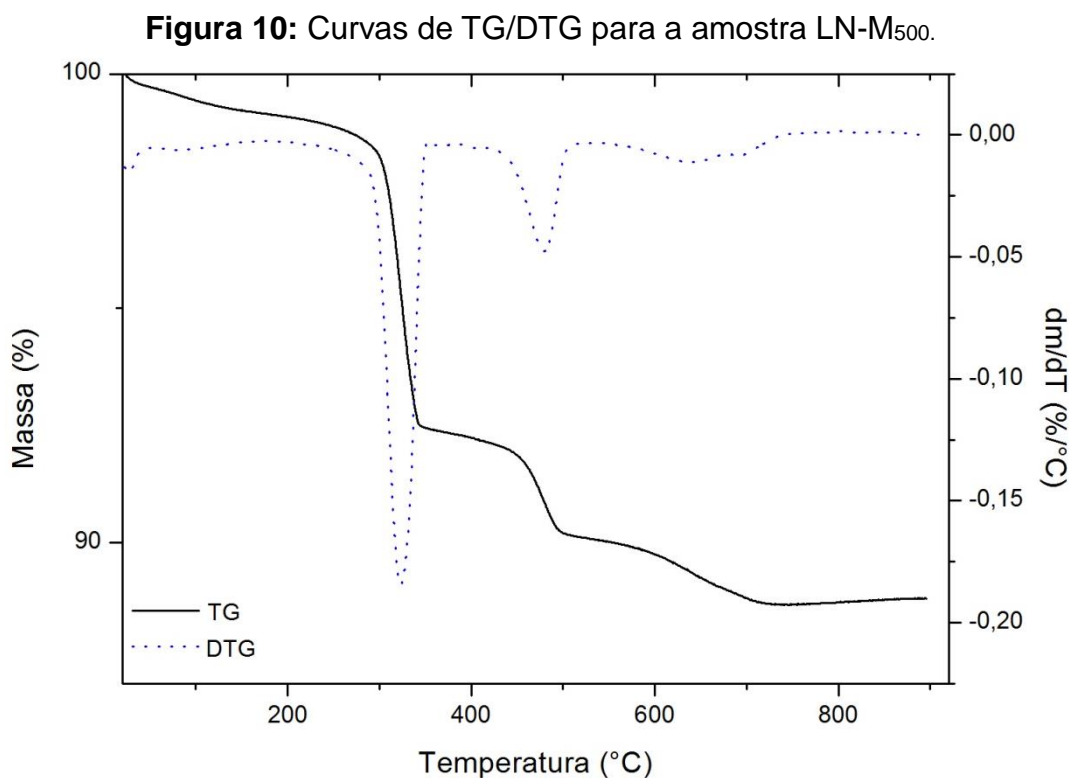
**Figura 09:** Curvas de TG/DTG para a amostra LM-M<sub>400</sub>.



**Fonte:** Produção própria, 2017.

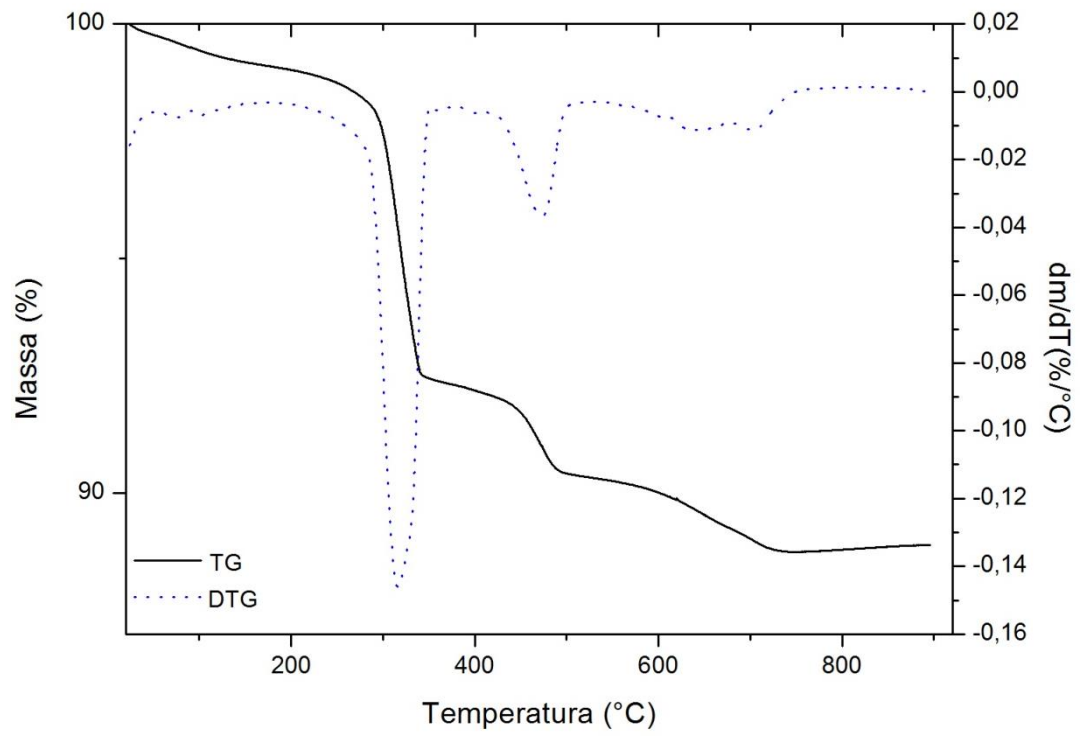
As curvas de TG e DTG para as amostras LN-M<sub>500</sub> e LN-M<sub>400</sub>, referentes às amostras antes da calcinação para materiais do tipo LaNiO<sub>3</sub>, submetidos a 500 e 400 rpm estão dispostas nas Figuras 10 e 11, respectivamente.

Conforme discutido anteriormente, as perdas de massa referentes à decomposição do La(OH)<sub>3</sub> são percebidas também para as amostras contendo níquel no sítio B. De modo que, para LN-M<sub>500</sub> no intervalo de 284 a 348°C ocorre perda de 6,11% equivalente à decomposição  $\text{La(OH)}_3 \rightarrow \text{LaOOH} + \text{H}_2\text{O}$  e na faixa de temperatura entre 437 e 504°C, perda de 1,84% correspondente a  $2\text{LaOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Já para a amostra LN-M<sub>400</sub> tais eventos são observados, respectivamente, entre 272 e 347°C com perda de 6,04% e entre 430 a 497°C perdendo 1,56% em massa. Perdas pouco significativas referentes à decomposição de oxicarbonatos ocorrem para ambas as amostras: para LN-M<sub>500</sub>, de 617 a 660°C e de 660 a 728°C com perdas de 0,46% para ambos os eventos; já para LN-M<sub>400</sub>, de 621 a 673°C e de 673 a 748°C, com perdas de 0,56% e 0,55%, respectivamente. Tanto para LN-M<sub>500</sub> quanto para LN-M<sub>400</sub> a estabilidade térmica é alcançada a partir de 730°C [93].



**Fonte:** Produção própria, 2017.

**Figura 11:** Curvas de TG/DTG para a amostra LN-M<sub>400</sub>.



**Fonte:** Produção própria, 2017.

## 4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros da Figura 12 referem-se às análises na região do infravermelho envolvendo as amostras sintetizadas pelo método proteico modificado para os materiais tipo  $\text{LaMnO}_3$ . Desse modo, as amostras analisadas foram: proteína da soja, pó precursor (LM-S), material calcinado a  $700^\circ\text{C}$  (LM<sub>7</sub>-S) e material calcinado a  $900^\circ\text{C}$  (LM<sub>9</sub>-S).

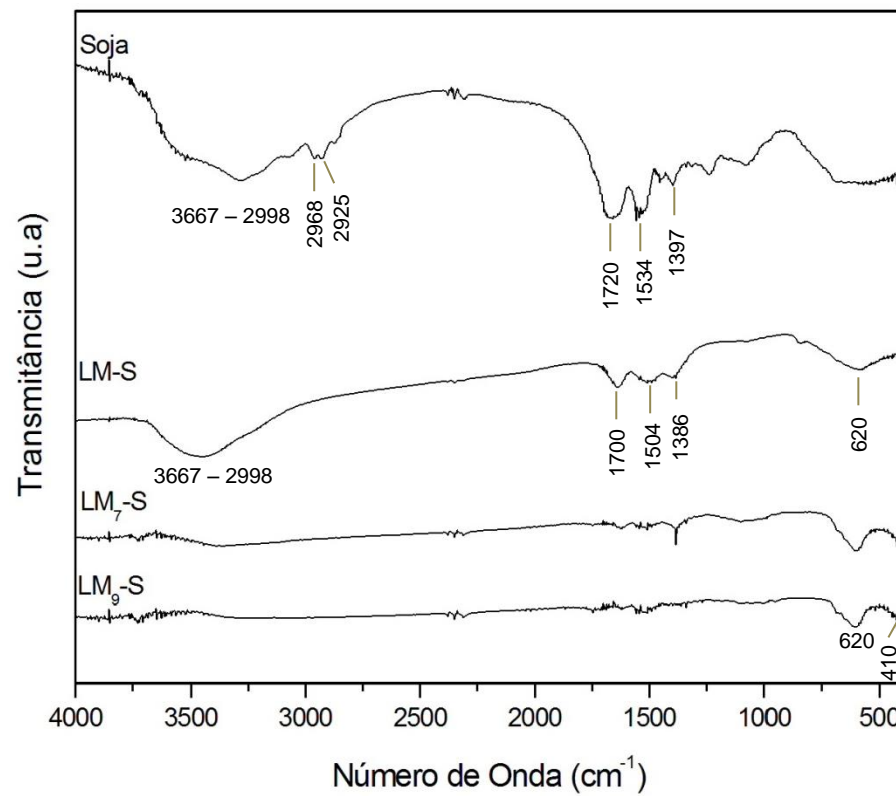
A análise da proteína da soja mostra uma banda larga na região  $3667 - 2998\text{ cm}^{-1}$ , a qual se refere ao estiramento da ligação O-H proveniente da água relativa à umidade da amostra [90, 95]. A proteína da soja é formada pela união de aminoácidos através das ligações peptídicas e o espectro confirma isso pela presença do dubleto em  $2925$  e  $2968\text{ cm}^{-1}$ , indicando o estiramento de ligações N-H para amina primária. Outro aspecto importante que evidencia a presença dos aminoácidos é a existência de uma banda intensa em  $1720\text{ cm}^{-1}$  que é característica de uma sobreposição das bandas referentes aos estiramentos assimétricos das ligações N-H e  $\text{COO}^-$ . Além dessas, há também as bandas que sugerem a deformação angular assimétrica da ligação N-H para amina primária em  $1534\text{ cm}^{-1}$  e do estiramento simétrico de  $\text{COO}^-$  em  $1397\text{ cm}^{-1}$  [95].

Para a amostra LM-S, ainda é possível observar a banda larga na região de  $3667 - 2998\text{ cm}^{-1}$  característica do estiramento da ligação O-H referente a hidroxilas resultantes da síntese, as quais estão coordenadas na estrutura do pó precursor [90,95]. O dubleto referente ao estiramento da ligação N-H de amina primária ( $2925$  e  $2968\text{ cm}^{-1}$ ) desaparece, confirmando a decomposição térmica da matéria orgânica. As bandas sobrepostas das deformações angulares assimétricas das ligações N-H e  $\text{COO}^-$  aparecem menos intensas e deslocadas para menores números de onda, referente a  $1700\text{ cm}^{-1}$ . O mesmo ocorre para a banda de deformação angular da ligação N-H de amina primária, que agora é observada em  $1504\text{ cm}^{-1}$ . De forma similar, a banda correspondente ao estiramento simétrico das ligações  $\text{COO}^-$  aparece deslocada para menor número de onda, em  $1386\text{ cm}^{-1}$  [95]. Esses deslocamentos provavelmente ocorrem por causa da coordenação dos cátions com os grupos amino e carboxilatos pertencentes à proteína da soja. Há ainda evidência de ligação metal-oxigênio pela presença da banda em  $620\text{ cm}^{-1}$  [13, 96]. Como

esperado, os espectros dos materiais calcinados a 700 e a 900°C, LM<sub>7</sub>-S e LM<sub>9</sub>-S respectivamente, não apresentam a banda referente à água (3667 – 2998 cm<sup>-1</sup>) [95]. As bandas dos grupos amino e carboxilatos coordenados aos cátions também estão ausentes nos espectros dessas amostras, principalmente para LM<sub>9</sub>-S, visto que a 900°C há total decomposição da matéria orgânica e as únicas bandas relevantes nesse espectro são aquelas correspondentes ao estiramento da ligação metal-oxigênio em 620 e 410 cm<sup>-1</sup>, evidenciando a ideia de formação da fase perovskita, na qual os metais estão coordenados aos átomos de oxigênio [96].

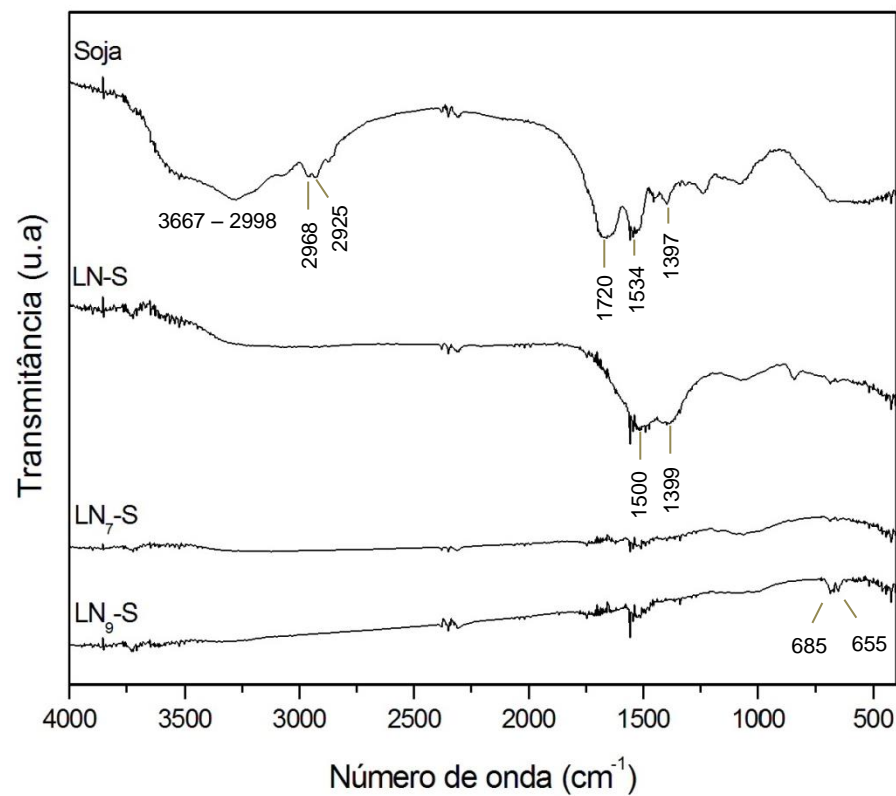
Os espectros da Figura 13 referem-se à análise na região do infravermelho das amostras sintetizadas pelo método proteico modificado para os materiais do tipo LaNiO<sub>3</sub>. As amostras analisadas foram: proteína da soja, LN-S, LN<sub>7</sub>-S e LN<sub>9</sub>-S. É possível observar comportamento semelhante àqueles verificados para as amostras com manganês. Assim, há o desaparecimento do dubleto em 2925 e 2968 cm<sup>-1</sup> referente à amina primária nos espectros de LN-S, LN<sub>7</sub>-S e LN<sub>9</sub>-S. Além disso, observam-se os deslocamentos para números de onda inferiores referentes às deformações angulares assimétricas das ligações N-H e COO<sup>-</sup> (1500 cm<sup>-1</sup>) e para a deformação angular simétrica da ligação N-H (1399 cm<sup>-1</sup>) em relação à proteína da soja pura, causados pela coordenação dos cátions com grupos carboxilatos e amino da proteína da soja [95]. A banda na região 3667 – 2998 cm<sup>-1</sup> foi atribuída ao estiramento da ligação O-H referente a hidroxilas resultantes da síntese, as quais estão coordenadas na estrutura do pó precursor (LN-S). Uma diferença entre os espectros das amostras à base de manganês (Figura 12) e à base de níquel (Figura 13) é observada na região de estiramento da ligação metal-oxigênio. Desse modo, para as amostras à base de níquel, as intensidades dessas bandas são muito menores com relação àquelas verificadas nas amostras com manganês, aparecendo apenas para a amostra LN<sub>9</sub>-S em 685 e 655 cm<sup>-1</sup> [95, 96]. Isso revela, possivelmente, melhor interação do manganês com os átomos do ligante para a formação da fase perovskita.

**Figura 12:** Espectros de FTIR para proteína isolada da soja, LM-S, LM<sub>7</sub>-S e LM<sub>9</sub>-S.



**Fonte:** Produção própria, 2017.

**Figura 13:** Espectros de FTIR para a proteína da soja, LN-S, LN<sub>7</sub>-S e LN<sub>9</sub>-S.



**Fonte:** Produção própria, 2017.

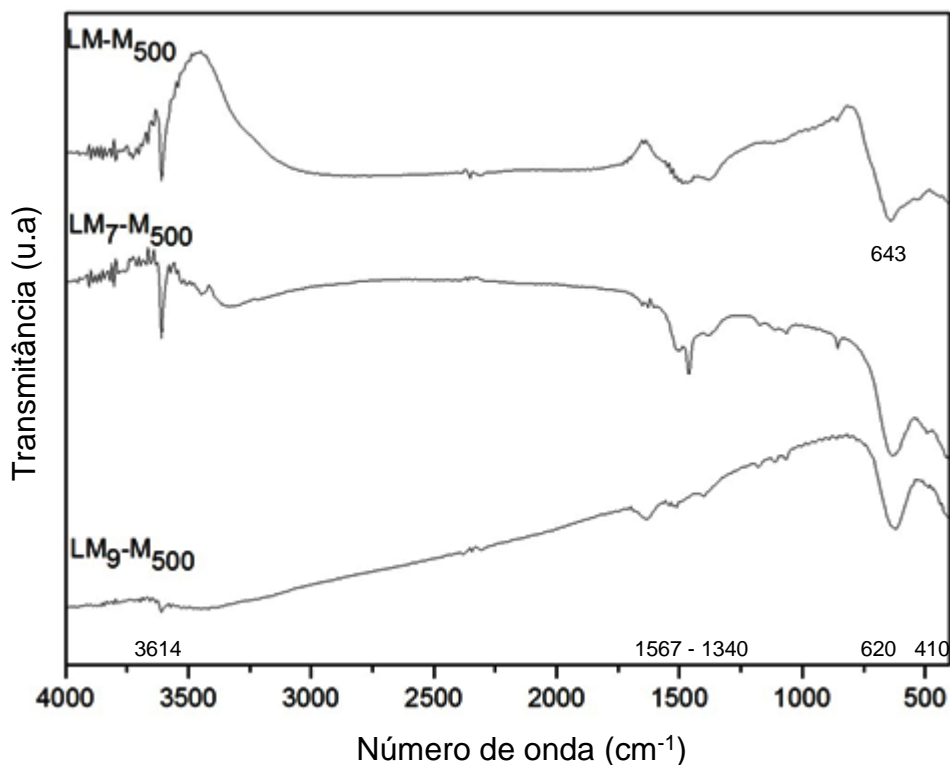


Na química de coordenação há uma interação ácido-base, na qual a espécie com tendência a doar um par de elétrons é denominada base de Lewis e aquela que tende a receber um par de elétrons classifica-se como ácido de Lewis. O cátion  $\text{Mn}^{2+}$  é classificado como ácido duro de Lewis e apresenta baixa polarizabilidade, desse modo, tem melhor interação com as bases duras de Lewis. Já o  $\text{Ni}^{2+}$  é intermediário e pode reagir tanto com bases duras quanto com bases moles. Os grupos amino e carboxilatos presentes na proteína da soja apresentam como pontos de coordenação átomos compactos e pouco polarizáveis, ou seja, são bases duras de Lewis e isso pode explicar a melhor ligação dessas espécies através de interações iônicas com o  $\text{Mn}^{2+}$  do que com o  $\text{Ni}^{2+}$ , como sugerem os espectros discutidos nas Figuras 12 e 13 [97, 98].

A Figura 14 mostra os espectros na região do infravermelho das amostras obtidas por mecanossíntese para materiais do tipo  $\text{LaMnO}_3$  e submetidos à rotação de 500 rpm. A análise é feita para os materiais não calcinados ( $\text{LM-M}_{500}$ ), os calcinados a  $700^\circ\text{C}$  ( $\text{LM}_7\text{-M}_{500}$ ) e os calcinados a  $900^\circ\text{C}$  ( $\text{LM}_9\text{-M}_{500}$ ). Verifica-se uma banda média e fina em  $3614\text{ cm}^{-1}$  nos espectros das amostras  $\text{LM-M}_{500}$  e  $\text{LM}_7\text{-M}_{500}$ , essa banda aparece na região característica de estiramento da ligação O-H [95]. Uma explicação para o aparecimento dessa banda é o fato de que o precursor de lantânio utilizado para a síntese trata-se de um hidróxi-óxido, desse modo, sugere-se que há hidróxido de lantânio nas amostras sintetizadas, confirmando o que foi apresentado anteriormente nas curvas de TG para os pós não calcinados dos materiais obtidos por mecanossíntese (Figuras 08). Para a amostra  $\text{LM}_9\text{-M}_{500}$  tal banda não é observada significativamente, pois a  $900^\circ\text{C}$  é esperado que haja majoritariamente a fase perovskita [94, 95]. Na região  $1567 - 1340\text{ cm}^{-1}$  há bandas que foram atribuídas aos desdobramentos angulares das ligações M-O-H (M = metal), de modo que o metal referido provavelmente é o lantânio do  $\text{La(OH)}_3$  [96]. Essas bandas são mais intensas para as amostras  $\text{LM-M}_{500}$  e  $\text{LM}_7\text{-M}_{500}$ , perdendo intensidade no espectro da amostra  $\text{LM}_9\text{-M}_{500}$ , pois estima-se que esta amostra não possua  $\text{La(OH)}_3$  em quantidades significativas. A amostra  $\text{LM-M}_{500}$  apresenta as bandas referentes ao estiramento da ligação metal-oxigênio em  $643\text{ cm}^{-1}$ , a qual provavelmente se refere a óxidos metálicos ou hidróxidos presentes nessa amostra. Já  $\text{LM}_7\text{-M}_{500}$  e  $\text{LM}_9\text{-M}_{500}$ , apresentam as bandas que caracterizam estiramento de ligação metal-oxigênio em  $620$  e  $410\text{ cm}^{-1}$  [96]. A diferença na posição dessas

bandas, entre o pó não calcinado e os materiais calcinados, provavelmente é indício de formação da fase perovskita.

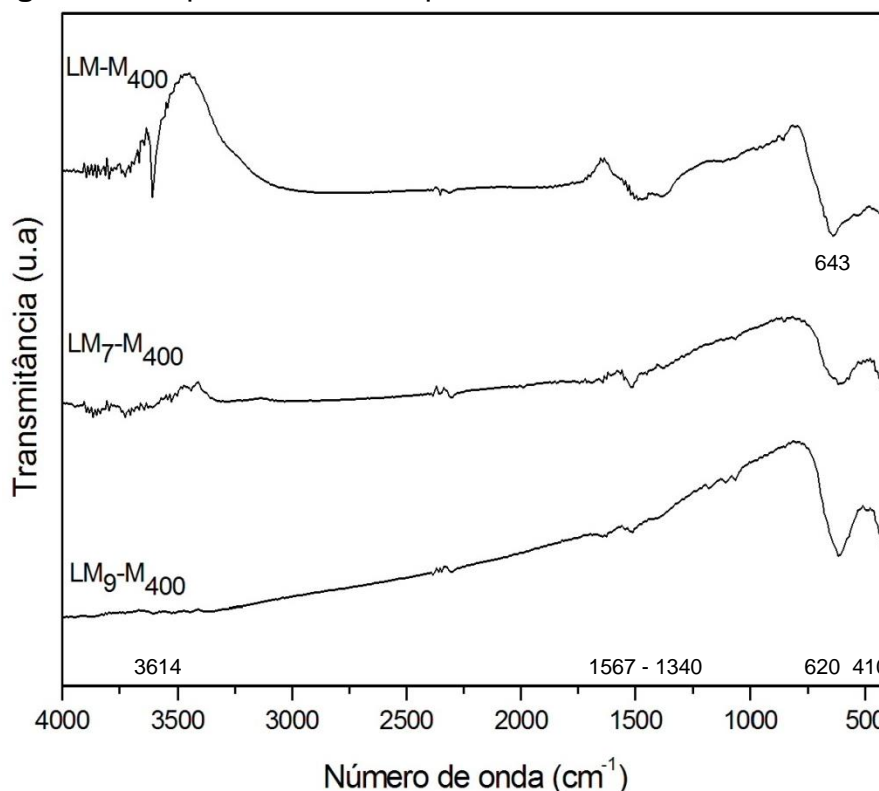
**Figura 14:** Espectros de FTIR para as amostras LM-M<sub>500</sub>, LM<sub>7</sub>-M<sub>500</sub>, LM<sub>9</sub>-M<sub>500</sub>.



**Fonte:** Produção própria, 2017.

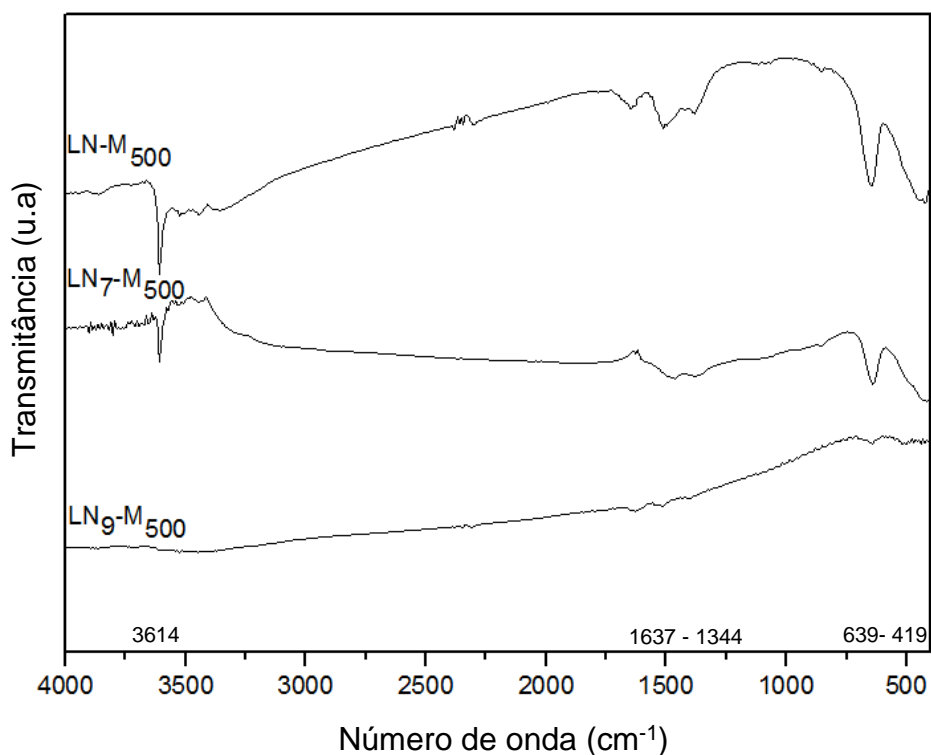
A Figura 15 mostra os espectros para amostras sintetizadas por mecanossíntese para materiais do tipo  $\text{LaMnO}_3$  submetidas à rotação de 400 rpm. Observa-se comportamento semelhante ao daquelas cuja rotação foi de 500 rpm, porém com uma diferença principal: para a amostra calcinada a 700°C (LM<sub>7</sub>-M<sub>400</sub>) não se observa a banda atribuída ao estiramento da ligação O-H em 3614  $\text{cm}^{-1}$ , diferente da amostra LM<sub>7</sub>-M<sub>500</sub> mostrada na Figura 14. Sugere-se então que o desaparecimento dessa banda já na calcinação a 700°C para a amostra submetida a 400 rpm é atribuído ao baixo teor de  $\text{La}(\text{OH})_3$  [94, 96]. Desse modo, o método empregando 400 rpm, provavelmente, favoreceu a formação da estrutura perovskita a 700°C pelo fato de os precursores terem passado por maior tempo de moagem, aumentando o contato entre os grãos e facilitando a difusão iônica nas reações do estado sólido [59, 60].

**Figura 15:** Espectros de FTIR para LM-M<sub>400</sub>, LM<sub>7</sub>-M<sub>400</sub>, LM<sub>9</sub>-M<sub>400</sub>.

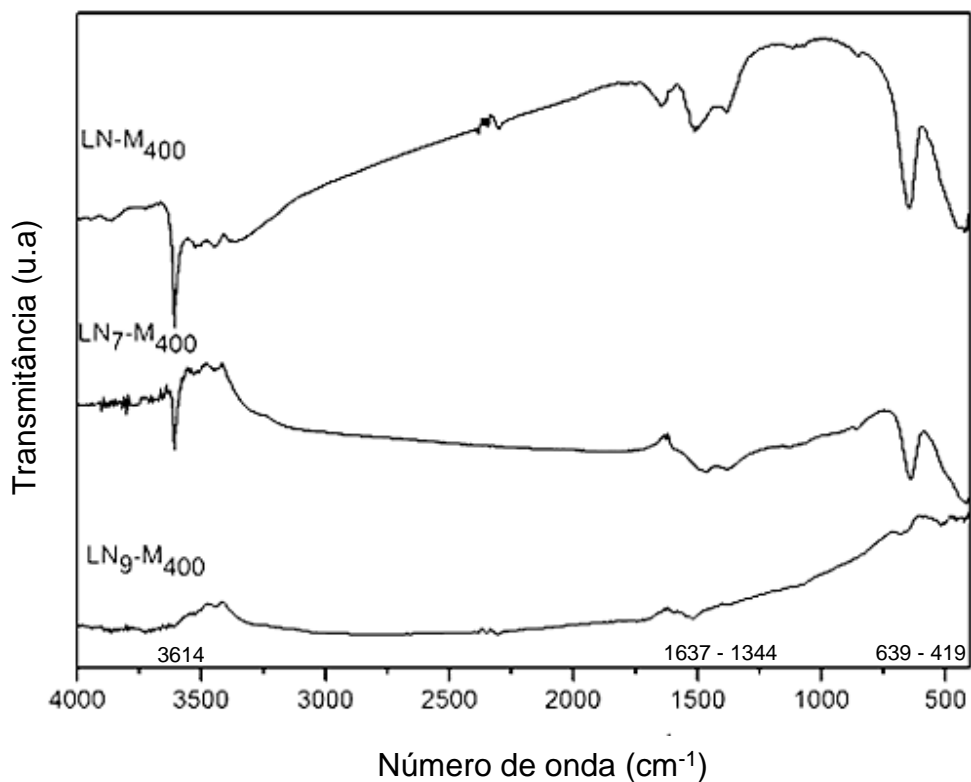


**Fonte:** Produção própria, 2017.

As Figuras 16 e 17 mostram os espectros dos materiais tipo  $\text{LaNiO}_3$  sintetizados por mecanossíntese e submetidos à rotação de 500 e 400 rpm, respectivamente. Para os materiais preparados a 500 rpm, observam-se nos espectros das amostras LN-M<sub>500</sub> e LN<sub>7</sub>-M<sub>500</sub>, bandas em  $3614\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento da ligação O-H do  $\text{La(OH)}_3$  [95, 96]. Do mesmo modo, para os materiais submetidos a 400 rpm, essa banda é observada apenas para as amostras LN-M<sub>400</sub> e LN<sub>7</sub>-M<sub>400</sub>. Observam-se também as bandas referentes ao desdobramento das ligações M-O-H (M = metal) na região  $1637\text{--}1344\text{ cm}^{-1}$ , as quais diminuem de intensidade nos espectros das amostras calcinadas a  $900^\circ\text{C}$  tanto para as rotações de 500 rpm quanto para as de 400 rpm. As bandas relativas às ligações metal-oxigênio são observadas em  $639$  e  $419\text{ cm}^{-1}$  para os pós não calcinados LN-M<sub>500</sub> (Figura 16) e LN-M<sub>400</sub> (Figura 17), as quais podem ser referentes a hidróxidos e óxidos presentes na amostra. Já para as amostras calcinadas a  $700$  e  $900^\circ\text{C}$  tais bandas aparecem com intensidades bem menores, principalmente para as calcinadas a  $900^\circ\text{C}$  [96]. Esse comportamento é semelhante para ambas as rotações (Figuras 16 e 17) e pode indicar má formação da fase perovskita.

**Figura 16:** Espectros de FTIR para LN-M<sub>500</sub>, LN<sub>7</sub>-M<sub>500</sub>, LN<sub>9</sub>-M<sub>500</sub>.

**Fonte:** Produção própria, 2017.

**Figura 17:** Espectros de FTIR para LN-M<sub>400</sub>, LN<sub>7</sub>-M<sub>400</sub>, LN<sub>9</sub>-M<sub>400</sub>.

**Fonte:** Produção própria, 2017.

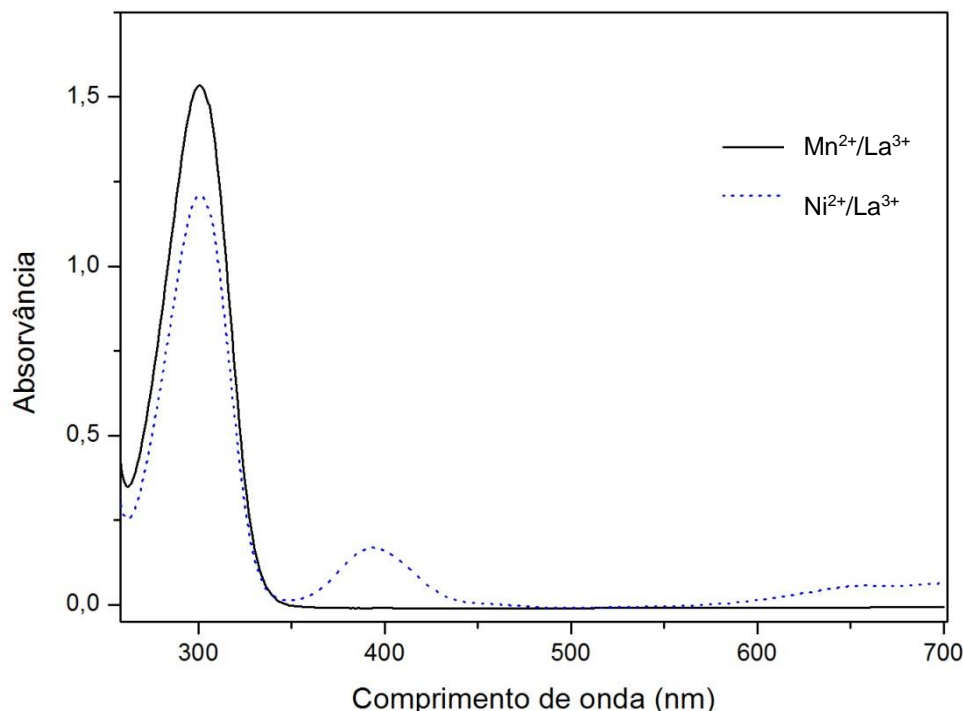
### 4.3 Espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis

Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos apenas para as soluções aquosas preparadas na síntese pelo método proteico modificado. Os procedimentos foram realizados em diferentes etapas, de modo que a primeira consistiu apenas na análise dos sistemas aquosos  $\text{Ni}^{2+}/\text{La}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}/\text{La}^{3+}$  antes de adicionar a proteína da soja e na outra etapa analisou-se os sistemas após a adição desse agente quelante.

A Figura 18 mostra os espectros dos sistemas antes da adição da proteína da soja. É possível perceber uma banda em 301 nm para ambos os espectros, a mesma está localizada na região do ultravioleta, apresenta elevada intensidade e é caracterizada como banda de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM). Essa banda evidencia densidade eletrônica partindo de orbitais predominantemente do ligante, nesse caso a água, para orbitais predominantemente do centro metálico [97, 99].

A análise da Figura 18 permite observar que o espectro da solução que contém  $\text{Ni}^{2+}$  mostra as bandas em 395 e 650 nm, as quais são referentes às transições d-d na região do visível associadas a esse íon. Esses dados sugerem que o  $\text{Ni}^{2+}$  do sistema  $\text{Ni}^{2+}/\text{La}^{3+}$  esteja coordenado octaetricamente, considerando que as bandas observadas reportam as transições  ${}^3\text{T}_{1g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$  (P) e  ${}^3\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$  (F) para os termos de sistemas com geometria octaédrica de metais de transição com configuração eletrônica  $d^8$  [97, 100]. Para a solução que contém  $\text{Mn}^{2+}$  não há bandas na região do visível, pois a solução apresenta tonalidade rosa pálida, característica de substâncias que apresentam metais com configuração  $d^5$ , spin alto. O termo do estado fundamental para essa configuração eletrônica é  ${}^6\text{S}$ , porém, diferente do caso anterior, este termo não se desdobra e para que sejam alcançados os outros 11 termos mais energéticos, é necessário que haja inversão de spin, além disso, existem termos com multiplicidades diferentes, fazendo com que as transições d-d no  $\text{Mn}^{2+}$  sejam duplamente proibidas por spin [100].

**Figura 18:** Espectros de absorção na região do UV-Vis para os sistemas aquosos  $\text{Ni}^{2+}/\text{La}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}/\text{La}^{3+}$ .

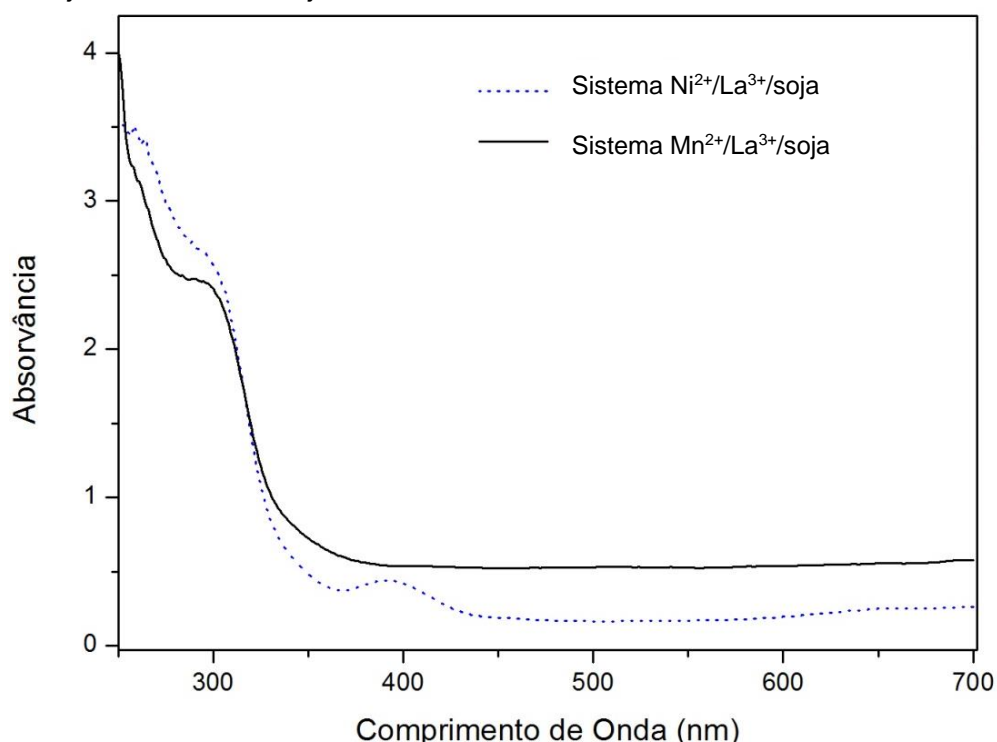


**Fonte:** Produção própria, 2017.

Os espectros mostrados na Figura 19 são provenientes da análise dos sistemas aquosos  $\text{Ni}^{2+}/\text{La}^{3+}$ /soja e  $\text{Mn}^{2+}/\text{La}^{3+}$ /soja, ou seja, após a adição do agente quelante. Percebe-se que as bandas em 395 e 650 nm permanecem no espectro da solução que contém  $\text{Ni}^{2+}$ , indicando que apesar da mudança de ligante, essas transições ainda são permitidas. Em 260 nm, é possível visualizar uma banda de transição de carga do ligante para o metal (TCLM) em ambos os espectros. Essa banda surge em virtude da coordenação entre os componentes da proteína da soja com os íons metálicos. Porém, ainda é possível verificar evidência da banda TCLM em 301 nm referente à água, discutida anteriormente. Essa banda permanece mesmo após a adição do agente quelante, pois há uma competição entre a água e a proteína da soja para a coordenação com os íons metálicos [97]. A intensidade e o comprimento de onda da banda referente à TCLM dependem do ligante, desse modo, o comportamento apresentado confirma que os ligantes provenientes da soja têm preferência na coordenação com os íons metálicos em solução. Isso pode ser confirmado ao observar os comprimentos de onda de ambas as bandas de TCLM, ou seja, como a proteína da soja é um ligante mais forte e apresenta maior energia

de transição, seu comprimento de onda (260 nm) é menor do que aquele verificado para a água (301 nm), o que era de se esperar, uma vez que a energia de transição é inversamente proporcional ao comprimento de onda. Essas bandas geralmente aparecem quando o ligante tem pares de elétrons isolados e quando os íons metálicos apresentam orbitais d de baixa energia que não estão totalmente preenchidos, como é o caso das espécies estudadas [97, 99].

**Figura 19:** Espectros de absorção na região do UV-Vis para os sistemas aquosos  $\text{Ni}^{2+}/\text{La}^{3+}/\text{soja}$  e  $\text{Mn}^{2+}/\text{La}^{3+}/\text{soja}$ .

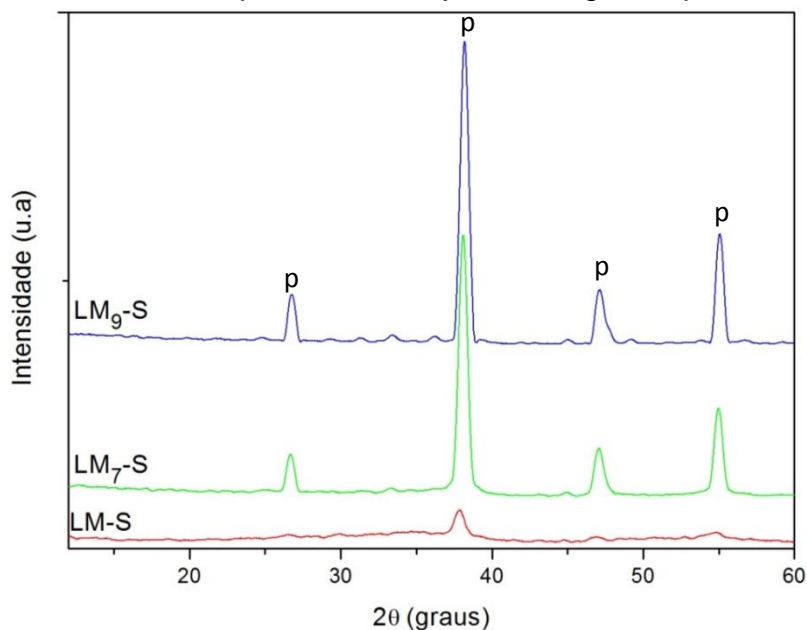


**Fonte:** Produção própria, 2017.

#### 4.4 Difratometria de raios X pelo método do pó

Para as amostras tipo  $\text{LaMnO}_3$  sintetizadas pelo método proteico modificado, foram analisados por DRX: o pó precursor (LM-S), as amostras calcinadas a  $700^\circ\text{C}$  (LM<sub>7</sub>-S) e a  $900^\circ\text{C}$  (LM<sub>9</sub>-S). Os resultados encontram-se na Figura 20, de modo que para a amostra LM-S o difratograma revelou a presença de um pico com intensidade muito baixa com  $2\theta$  em  $37,94^\circ$  referente à fase perovskita, segundo carta JCPDS n° 35-1353. Isso é importante, pois o pó precursor é classificado como amorfo, porém, para as perovskitas à base de manganês já é possível observar alguns sinais de cristalinidade, confirmando a facilidade encontrada nesse metal de transição para esse tipo de síntese [13, 14]. Para as amostras LM<sub>7</sub>-S e LM<sub>9</sub>-S, em ambas as temperaturas a perovskita foi formada como única fase, cujos picos apresentam valores de  $2\theta$  em  $26,71^\circ$ ,  $37,94^\circ$ ,  $46,90^\circ$ ,  $54,87^\circ$ , conferindo estrutura ortorrômbica e grupo espacial *Pbnm*, conforme JCPDS n°35-1353.

**Figura 20:** Difratomogramas dos materiais tipo  $\text{LaMnO}_3$  sintetizados pelo método proteico modificado usando a proteína da soja como agente quelante.  $\text{LaMnO}_3$  (p)



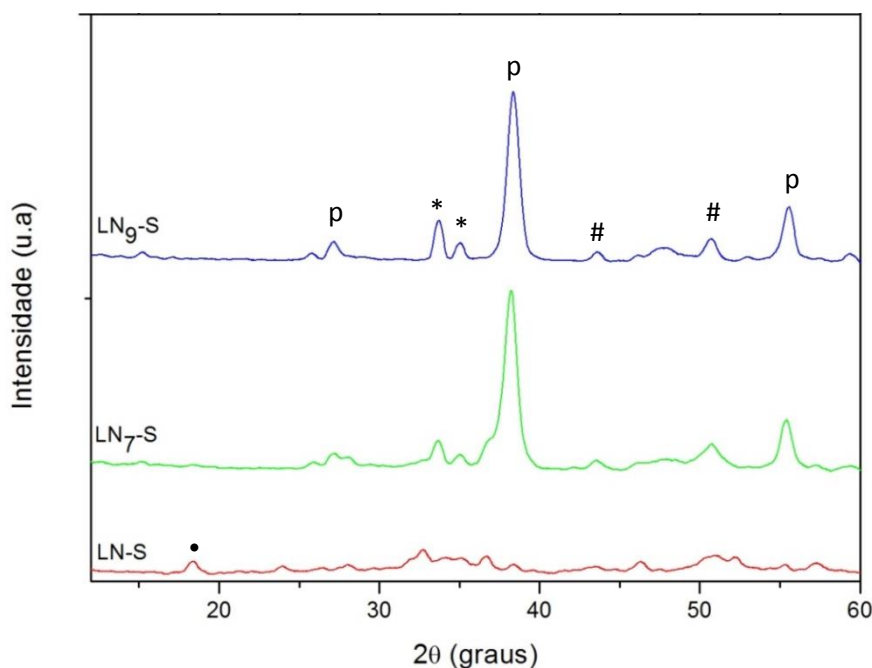
**Fonte:** Produção própria, 2017.

O material LM<sub>9</sub>-S gerou picos mais intensos em relação ao LM<sub>7</sub>-S, pois a  $900^\circ\text{C}$  há melhor difusão dos íons durante as reações no estado sólido [60].



Para as amostras do tipo  $\text{LaNiO}_3$ , sintetizadas pelo método proteico modificado, os resultados estão expostos nos difratogramas da Figura 21, tais resultados tiveram menor eficiência para a formação da fase perovskita quando comparados aos materiais tipo  $\text{LaMnO}_3$  (Figura 20). O pó precursor (LN-S) não apresentou picos relativos à perovskita. Percebe-se apenas um pico em  $18,37^\circ$  referente ao  $\text{La(OH)}_3$ , segundo o padrão JCPDS nº 36-1481, confirmando o que foi verificado nas análises de TG e FTIR. Porém, para as calcinações de  $700$  e  $900^\circ\text{C}$ , o pico do  $\text{La(OH)}_3$  perde intensidade à medida que os picos da fase perovskita se intensificam, estes apresentam  $2\theta$  em  $27,17^\circ$ ,  $38,34^\circ$  e  $55,55^\circ$  com estrutura romboédrica e grupo espacial  $R\bar{3}m$ , segundo o padrão JCPDS nº 33-0711. A amostra  $\text{LN}_9\text{-S}$  apresentou os picos da fase perovskita mais intensos e com melhor definição em relação à  $\text{LN}_7\text{-S}$ . Os materiais à base de níquel apresentaram formação de fases secundárias, ao contrário das amostras à base de manganês. As fases secundárias identificadas foram o óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) com  $2\theta$  em  $33,71^\circ$  e  $34,97^\circ$  segundo o padrão JCPDS nº 05-0602 e óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) com  $2\theta$  em  $43,53^\circ$  e  $50,70^\circ$  de acordo com o padrão JCPDS nº 44-1159.

**Figura 21:** Difratogramas dos materiais tipo  $\text{LaNiO}_3$  sintetizados pelo método proteico modificado usando a proteína da soja como agente quelante.  $\text{LaNiO}_3$  (p),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (\*),  $\text{NiO}$  (#),  $\text{La(OH)}_3$  (•)

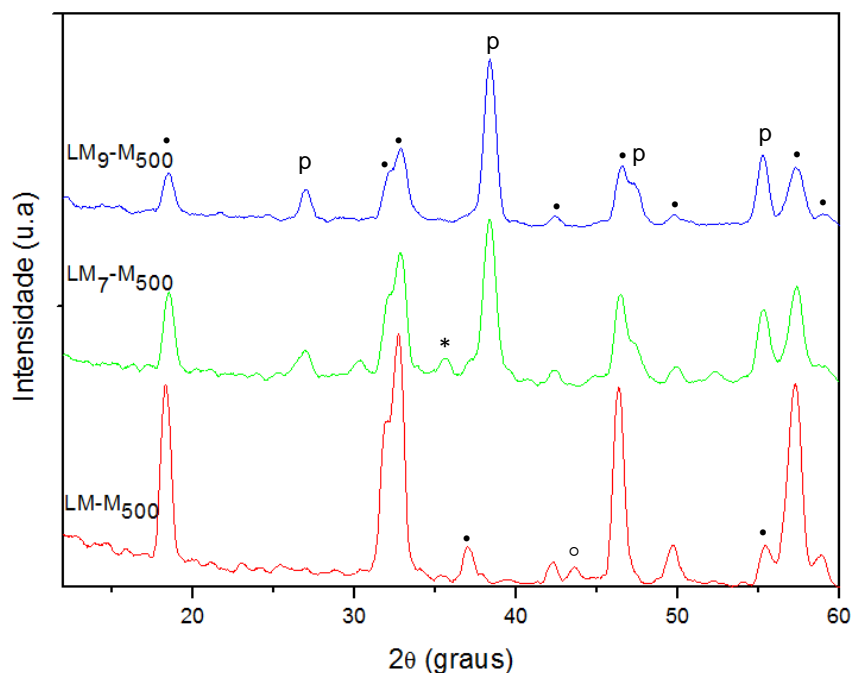


**Fonte:** Produção própria, 2017.

Os difratogramas das Figuras 20 e 21 indicaram que os materiais do tipo  $\text{LaNiO}_3$  apresentaram os picos relativos à fase perovskita com menor intensidade e exibiram mais fases secundárias em relação ao  $\text{LaMnO}_3$ . Isso confirma que nas condições apresentadas, a estrutura perovskita formou-se de maneira mais eficiente para os materiais à base de manganês, reafirmando a ideia de que as bases de Lewis presentes na proteína da soja se coordenam melhor com o  $\text{Mn}^{2+}$  do que com o  $\text{Ni}^{2+}$  [98]. Porém, na perovskita, o estado de oxidação de ambos os cátions é  $3+$ , o que influencia na estrutura cristalina dos materiais. Desse modo, o  $\text{LaMnO}_3$  exibiu estrutura cristalina ortorrômbica e o  $\text{LaNiO}_3$  romboédrica. Essa diferença é explicada pelo maior tamanho do íon  $\text{Mn}^{3+}$  em relação ao  $\text{Ni}^{3+}$  em conjunto com sua forte tendência ao efeito de Jahn-Teller, exibindo maiores inclinações e distorções dos octaedros  $\text{BO}_6$ , formando materiais com estrutura cristalina mais distorcida em relação à cúbica ideal [35, 99].

A Figura 22 mostra os resultados de DRX para os materiais do tipo  $\text{LaMnO}_3$  sintetizados por mecanossíntese e submetidos a 500 rpm. Os difratogramas comparados são do pó antes da calcinação e dos calcinados a  $700^\circ\text{C}$  e a  $900^\circ\text{C}$ : LM-M<sub>500</sub>, LM<sub>7</sub>-M<sub>500</sub> e LM<sub>9</sub>-M<sub>500</sub>, respectivamente. É possível observar que os picos mais intensos da amostra LM-M<sub>500</sub> representam o  $\text{La(OH)}_3$ , confirmando o que foi discutido nas análises de TG e FTIR, de modo que os principais picos mostram  $2\theta$  em  $18,37^\circ$ ,  $31,95^\circ$ ,  $32,77^\circ$ ,  $37,00^\circ$ ,  $42,22^\circ$ ,  $46,33^\circ$ ,  $49,68^\circ$ ,  $55,34^\circ$ ,  $57,30^\circ$ ,  $58,89^\circ$ , de acordo com o padrão JCPDS 36-1481. Há ainda o pico do óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), com  $2\theta$  em  $35,45^\circ$  segundo o padrão JCPDS n° 05-0602. Além do pico do óxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ), com  $2\theta$  em  $43,63^\circ$  de acordo com a carta JCPDS n° 02-0567. Para a amostra LM<sub>7</sub>-M<sub>500</sub> já é possível observar os picos da fase perovskita, que tem  $2\theta$  em  $27,00^\circ$ ,  $38,40^\circ$ ,  $47,40^\circ$  e  $55,25^\circ$  baseados no padrão JCPDS n° 35-1353. Foi verificado que ainda há presença de fases secundárias, como  $\text{La}_2\text{O}_3$ , além daqueles picos relativos ao  $\text{La(OH)}_3$ , porém com menores intensidades. Não existiram diferenças relevantes para o difratograma da amostra LM<sub>9</sub>-M<sub>500</sub> em relação aos picos da fase perovskita e ainda é possível verificar muitos picos do  $\text{La(OH)}_3$ , contudo, menos intensos se comparados aos de LM<sub>7</sub>-M<sub>500</sub>.

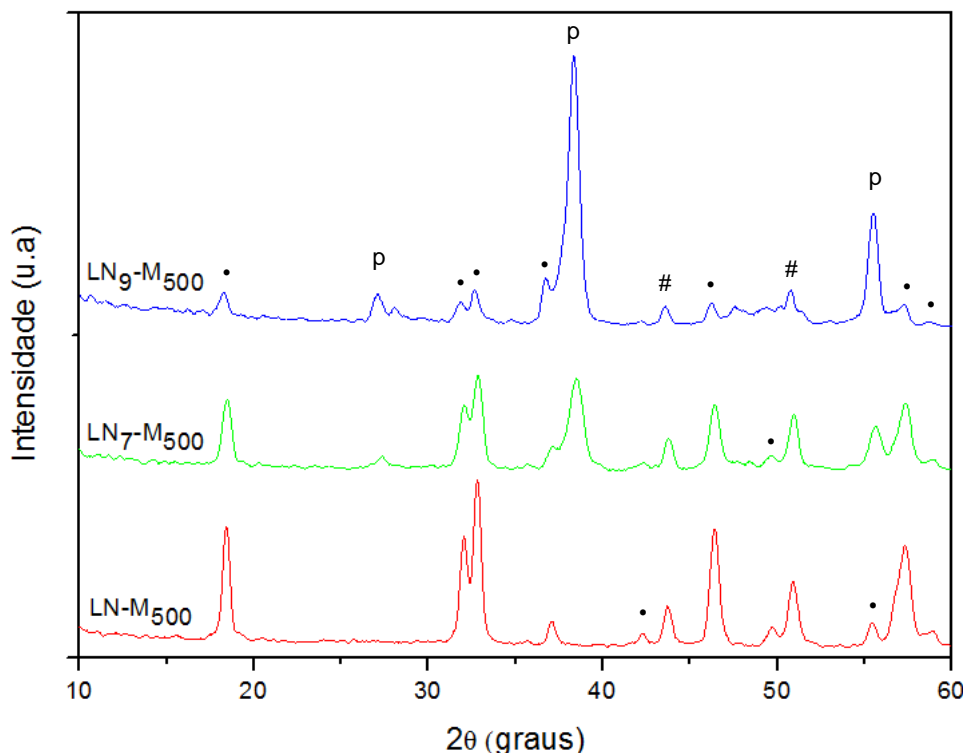
**Figura 22:** Difratogramas para  $\text{LaMnO}_3$  por mecanossíntese a 500 rpm.  $\text{LaMnO}_3$  (p),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (\*),  $\text{MnO}_2$  (o),  $\text{La}(\text{OH})_3$  (•)



**Fonte:** Produção própria, 2017.

A Figura 23 mostra os resultados de DRX para as amostras do tipo  $\text{LaNiO}_3$  sintetizados por mecanossíntese e submetidos a 500 rpm. Nesse caso, a comparação é feita entre os difratogramas do pó antes da calcinação, do calcinado a  $700^\circ\text{C}$  e do calcinado a  $900^\circ\text{C}$ :  $\text{LN-M}_{500}$ ,  $\text{LN}_7\text{-M}_{500}$  e  $\text{LN}_9\text{-M}_{500}$ , respectivamente. A amostra  $\text{LN-M}_{500}$  apresentou picos mais intensos relativos ao  $\text{La}(\text{OH})_3$ , com  $2\theta$  em  $18,37^\circ$ ,  $31,95^\circ$ ,  $32,77^\circ$ ,  $37,00^\circ$ ,  $42,22^\circ$ ,  $46,33^\circ$ ,  $49,68^\circ$ ,  $55,34^\circ$ ,  $57,30^\circ$ ,  $58,89^\circ$ , de acordo com o padrão JCPDS nº 36-1481. Além disso, apresentaram-se picos referentes ao  $\text{NiO}$  com  $2\theta$  em  $43,72^\circ$  e  $50,97^\circ$ , segundo JCPDS nº 44-1159. O difratograma da amostra  $\text{LN}_7\text{-M}_{500}$  apresenta picos de baixa intensidade com  $2\theta$  em  $27,32^\circ$ ,  $38,41^\circ$  e  $55,60^\circ$ , que de acordo com a carta JCPDS nº 33-0711 já indicam a formação da fase perovskita. Além disso, há o decréscimo na intensidade dos picos referentes ao  $\text{La}(\text{OH})_3$ , porém, aqueles do  $\text{NiO}$  permanecem sem alteração significativa. Para a amostra  $\text{LN}_9\text{-M}_{500}$  ocorreu aumento dos picos relativos à fase perovskita com  $2\theta$  em  $27,32^\circ$ ,  $38,41^\circ$  e  $55,60^\circ$ , de acordo com a carta JCPDS nº 33-0711, além da diminuição dos picos referentes ao  $\text{La}(\text{OH})_3$  e ao  $\text{NiO}$ , confirmando que a calcinação a  $900^\circ\text{C}$  foi mais eficiente para formação da fase perovskita.

**Figura 23:** Difratogramas para  $\text{LaNiO}_3$  por mecanossíntese a 500 rpm.  $\text{LaNiO}_3$  (p),  $\text{NiO}$ (#),  $\text{La(OH)}_3$  (•)



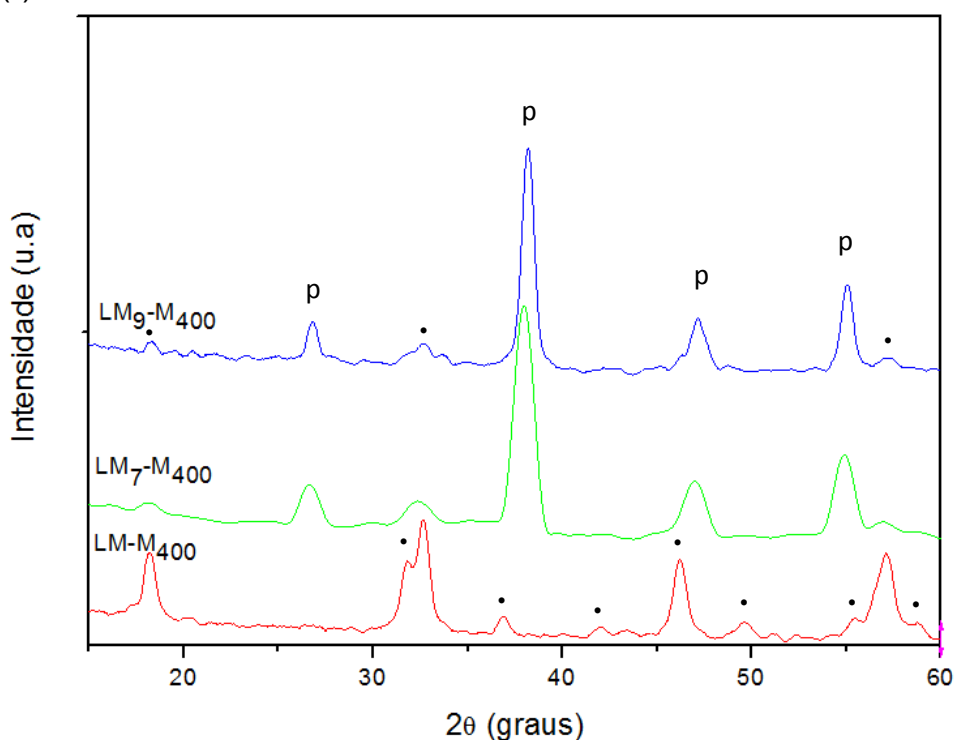
**Fonte:** Produção própria, 2017.

Como mostrado nos difratogramas das Figuras 22 e 23, as amostras do tipo  $\text{LaMnO}_3$  tiveram piores resultados em relação à formação da estrutura perovskita quando comparadas com as amostras do tipo  $\text{LaNiO}_3$ , para mecanossíntese a 500 rpm. Isso, provavelmente, não está relacionado ao tipo de metal e sim com os parâmetros empregados no método de síntese. Além do tempo de moagem e da rotação, destaca-se também o fato de que a quantidade de solução de oxalato de amônio foi muito pequena. Esta solução foi usada na síntese dos materiais tipo  $\text{LaMnO}_3$  como agente redutor com a finalidade de permitir que o  $\text{Mn}^{4+}$ , do precursor utilizado,  $\text{MnO}_2$ , mudasse seu estado de oxidação para  $\text{Mn}^{3+}$ , possibilitando a formação da fase perovskita. Posteriormente, será possível verificar uma mudança significativa no comportamento do difratograma das amostras do tipo  $\text{LaMnO}_3$  quando são aumentados o tempo de moagem efetiva e a quantidade do agente redutor, além da mudança na rotação para 400 rpm.

A Figura 24 mostra os difratogramas dos materiais do tipo  $\text{LaMnO}_3$  sintetizados por mecanossíntese e submetidos a 400 rpm. O difratograma da

amostra LM-M<sub>400</sub> apresenta os picos de maior intensidade relativos ao La(OH)<sub>3</sub>, 18,37°, 31,95°, 32,77°, 37,00°, 42,22°, 46,33°, 49,68°, 55,34°, 57,30°, 58,89°, de acordo com o padrão JCPDS 36-1481. A calcinação a 700°C proporcionou intensificação dos picos relativos à perovskita com 2θ em 27,00°, 38,40°, 47,40° e 55,25° baseados no padrão JCPDS n° 35-1353. Além disso, foi verificada a diminuição dos picos referentes ao La(OH)<sub>3</sub>, os quais diminuíram ainda mais com a calcinação a 900°C. Tanto para a amostra LM<sub>7</sub>-M<sub>400</sub> quanto para LM<sub>9</sub>-M<sub>400</sub> os picos da fase perovskita se destacam com estrutura ortorrômbica e grupo espacial *Pbnm*, conforme padrão JCPDS n° 35-1353. Não foi detectada a existência do óxido de manganês.

**Figura 24:** Difratogramas para LaMnO<sub>3</sub> por mecanossíntese a 400 rpm. LaMnO<sub>3</sub> (p), La(OH)<sub>3</sub> (•)

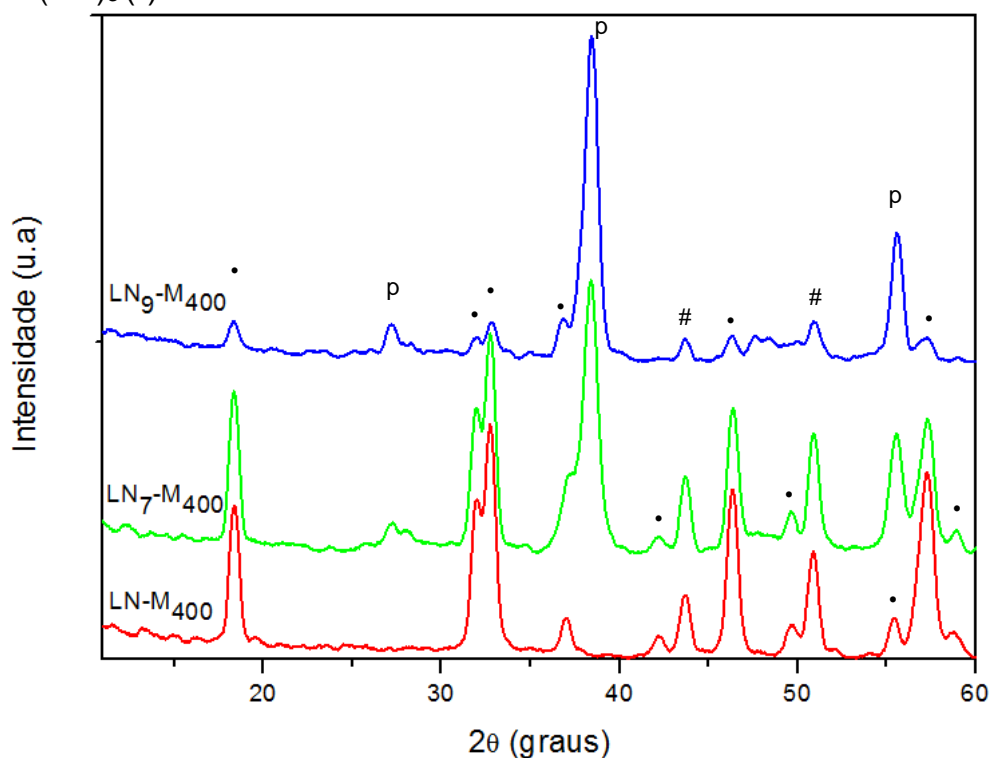


**Fonte:** Produção própria, 2017.

Na Figura 25 é possível verificar os difratogramas dos materiais do tipo LaNiO<sub>3</sub> sintetizados por mecanossíntese e submetidos à rotação de 400 rpm. Tais materiais apresentaram menor eficiência na formação da fase perovskita do que aqueles utilizando o manganês (Figura 24), uma vez que foi evidenciada a existência de mais fases secundárias. Para LN-M<sub>400</sub>, os picos mais intensos referem-se ao

$\text{La}(\text{OH})_3$ , com  $2\theta$  em  $18,37^\circ$ ,  $31,95^\circ$ ,  $32,77^\circ$ ,  $37,00^\circ$ ,  $42,22^\circ$ ,  $46,33^\circ$ ,  $49,68^\circ$ ,  $55,34^\circ$ ,  $57,30^\circ$ ,  $58,89^\circ$ , de acordo com o padrão JCPDS n° 36-1481. Foi possível identificar também picos referentes ao  $\text{NiO}$  com  $2\theta$  em  $43,72^\circ$  e  $50,97^\circ$ , segundo o padrão JCPDS n° 44-1159. As calcinações posteriores, a  $700^\circ\text{C}$  e a  $900^\circ\text{C}$  permitiram a intensificação dos picos relativos à perovskita em  $27,32^\circ$ ,  $38,41^\circ$  e  $55,60^\circ$ , de acordo com a carta JCPDS n° 33-0711. É possível visualizar também a diminuição dos picos referentes às fases secundárias conforme aumenta a temperatura de calcinação.

**Figura 25:** Difratomogramas para  $\text{LaNiO}_3$  por mecanossíntese a 400 rpm.  $\text{LaNiO}_3$  (p),  $\text{NiO}$ (#),  $\text{La}(\text{OH})_3$  (•)



**Fonte:** Produção própria, 2017.

Apesar da menor rotação aplicada, os materiais sintetizados a 400 rpm passaram mais tempo submetidos à moagem efetiva, o que proporciona maior contato entre as espécies envolvidas, favorecendo as reações no estado sólido [60]. Desse modo, os picos das fases secundárias aparecem com intensidades menores à medida que a fase perovskita é evidenciada com picos mais intensos para os materiais produzidos com rotação de 400 rpm. Além disso, o aumento na quantidade

da solução de oxalato de amônio para 10 gotas foi relevante para a melhor formação da fase perovskita nessa rotação para os materiais tipo  $\text{LaMnO}_3$ .

Os resultados de DRX também possibilitaram o cálculo da cristalinidade com base nos picos mais intensos relativos à fase perovskita nos difratogramas de cada material. Desse modo, o material que apresentou os maiores picos para a fase perovskita foi escolhido como referência e teve cristalinidade de 100%. As outras amostras tiveram suas cristalinidades calculadas através do *software Excel* com base na equação 11. É importante destacar que as cristalinidades foram calculadas para os materiais sintetizados por mecanossíntese e pelo método proteico modificado separadamente.

$$C = \left[ \frac{(A' B' C') + (B A' C') + (C A' B')}{(A' B' C')} \times 100 \right] \div 3 \quad (11)$$

Na equação 11, as variáveis  $A'$ ,  $B'$  e  $C'$  são os valores das intensidades dos picos referentes à fase perovskita para o material de referência. Já  $A$ ,  $B$  e  $C$  são os valores das intensidades dos picos também referentes à fase perovskita, porém para os materiais submetidos à comparação com o material de referência. Algumas amostras não formaram a perovskita como única fase e por isso, não é possível observar todos os picos da mesma. Desse modo, materiais como  $\text{LM}_9\text{-M}_{500}$ ,  $\text{LM}_7\text{-M}_{500}$ ,  $\text{LN}_9\text{-M}_{500}$ ,  $\text{LN}_9\text{-S}$  e  $\text{LN}_7\text{-S}$  tiveram os valores de cristalinidade calculados apenas com os dois picos mais intensos e as amostras  $\text{LN}_7\text{-M}_{500}$  e  $\text{LN}_7\text{-M}_{400}$  com apenas um.

A Tabela 03 mostra o tamanho médio do cristalito (calculado através da equação 9), além dos resultados de cristalinidade para os materiais tipo  $\text{LaMnO}_3$ . As perovskitas sintetizadas pelo método proteico modificado apresentaram tamanhos dos cristalitos similares, assumindo valores de 16 e 18 nm para calcinações a 700 e 900°C, respectivamente. Tais valores foram menores do que aqueles verificados para o método sol-gel usando ácido cítrico, que a literatura reporta valor de 28 nm [52]. Os materiais sintetizados via mecanossíntese, apresentaram menores tamanhos dos cristalitos em relação àqueles preparados pelo método proteico

modificado. Isso ocorre em consequência do atrito entre as esferas e os pós, os quais são comprimidos e fragmentados durante a mecanossíntese [72]. As amostras submetidas à rotação de 400 rpm exibiram materiais mais cristalinos em relação às de 500 rpm.

**Tabela 03:** Dados de cristalinidade e tamanho médio do cristalito para os materiais tipo  $\text{LaMnO}_3$  por método de síntese.

Método de síntese	Amostra	Cristalinidade (%)	Tamanho médio do cristalito (nm)
<b>Proteico modificado</b>	LM <sub>9</sub> -S	100	18
	LM <sub>7</sub> -S	84	16
<b>Mecanossíntese</b>	LM <sub>9</sub> -M <sub>500</sub>	34	10
	LM <sub>7</sub> -M <sub>500</sub>	36	9
	LM <sub>9</sub> -M <sub>400</sub>	71	9
	LM <sub>7</sub> -M <sub>400</sub>	100	9

A Tabela 04 mostra os resultados de cristalinidade e tamanho do cristalito para os materiais tipo  $\text{LaNiO}_3$ . As amostras sintetizadas pelo método proteico modificado exibiram tamanhos do cristalito de 10 e 12 nm para calcinações de 700 e 900°C respectivamente, mantendo-se coerentes com trabalhos anteriores, que obtiveram tamanhos entre 11 e 15 nm [14]. Os resultados para mecanossíntese exibiram menores tamanhos dos cristalitos em relação ao método proteico modificado, comportamento semelhante aos dos materiais tipo  $\text{LaMnO}_3$  discutidos anteriormente (Tabela 03). A amostra submetida a 500 rpm e calcinada a 900°C, apresentou maior cristalinidade em relação à amostra sintetizada usando 400 rpm nessa mesma temperatura. Já para as calcinações a 700°C a amostra submetida a 500 rpm mostrou-se menos cristalina em relação àquela sintetizada a 400 rpm. Com relação ao tamanho do cristalito é possível observar que não houve variação significativa comparando-se as diferentes rotações empregadas na mecanossíntese.



**Tabela 04:** Dados de cristalinidade e tamanho médio do cristalito para os materiais tipo  $\text{LaNiO}_3$  por método de síntese.

<b>Método de síntese</b>	<b>Amostra</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>	<b>Tamanho médio do cristalito (nm)</b>
<b>Proteico modificado</b>	LN <sub>9</sub> -S	100	12
	LN <sub>7</sub> -S	94	10
<b>Mecanossíntese</b>	LN <sub>9</sub> -M <sub>500</sub>	100	9
	LN <sub>7</sub> -M <sub>500</sub>	27	8
	LN <sub>9</sub> -M <sub>400</sub>	24	6
	LN <sub>7</sub> -M <sub>400</sub>	34	6

#### 4.5 Adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K

As amostras sintetizadas pelo método proteico modificado e por mecanossíntese foram submetidas à análise de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K. Tal análise contribuiu para o cálculo de área superficial específica através do método BET, o qual consiste em adsorção de moléculas do referido gás a diferentes pressões parciais [19].

A Tabela 05 mostra os resultados para os materiais do tipo LaNiO<sub>3</sub> sintetizados pelo método proteico modificado. O valor de área para a amostra LN<sub>9</sub>-S foi de 90 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, apresentando-se maior do que o valor reportado na literatura, que foi 26 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para material sintetizado pelo mesmo método, porém, utilizando a fibra da soja ao invés da proteína isolada como agente quelante [14]. Em geral, as áreas superficiais das perovskitas são baixas, pois os métodos de síntese envolvem temperaturas muito elevadas. Trabalhar com a proteína isolada da soja na forma de pó muito fino aumenta a superfície de contato entre os reagentes, desse modo, um maior volume de matéria orgânica fica impregnada na estrutura e durante a calcinação, a matéria orgânica é eliminada, aumentando a formação de cavidades, as quais podem contribuir para o desenvolvimento dos poros, fator que influencia no aumento da área superficial específica [101].

Áreas tão elevadas em relação a trabalhos anteriores também podem ser explicadas levando em consideração as diferenças entre as composições da fibra da soja e da proteína isolada da soja. A fibra da soja é composta majoritariamente por fibra alimentar, contendo, além de proteína, alguns polissacarídeos e outros componentes, os quais podem interferir na complexação durante a síntese. Já a proteína isolada da soja tem apenas uma pequena percentagem de fibra, de modo que a maior parte de sua composição é proteína, a qual é formada por aminoácidos que são os principais agentes complexantes no momento da síntese [102,103]. Um fator importante que reforça essa explicação é que a literatura reporta o aumento da área superficial específica de perovskitas utilizando reação direta com aminoácidos e tratamento com polímeros a fim de segregar as partículas, contribuindo para o aumento da área superficial específica, obtendo valores entre 42 e 59 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> [104].

Também é possível verificar na Tabela 05 os resultados para os materiais do tipo LaNiO<sub>3</sub> sintetizados via mecanossíntese. Relacionando a área com a

temperatura de calcinação, observou-se que entre as amostras submetidas a 400 rpm, a amostra LN<sub>9</sub>-M<sub>400</sub>, tratada termicamente a 900°C, apresentou área superficial menor em relação à amostra LN<sub>7</sub>-M<sub>400</sub>, calcinada a 700°C. Já para os materiais sintetizados a 500 rpm, observou-se maior valor de área superficial para calcinações a 900°C. De modo geral, a área superficial tende a diminuir quando a temperatura de calcinação é aumentada, porém isso ocorre para materiais monofásicos, ou seja, fatores como fase secundária podem desviar o comportamento teórico da área das perovskitas, como ocorre para os materiais tipo LaNiO<sub>3</sub> tanto no método proteico modificado quanto na mecanossíntese [105].

**Tabela 05:** Valores de área superficial específica para os materiais do tipo LaNiO<sub>3</sub>.

Método de síntese	Amostra	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
<b>Proteico Modificado</b>	LN <sub>9</sub> -S	90
	LN <sub>7</sub> -S	82
<b>Mecanossíntese</b>	LN <sub>9</sub> -M <sub>500</sub>	76
	LN <sub>7</sub> -M <sub>500</sub>	42
	LN <sub>9</sub> -M <sub>400</sub>	32
	LN <sub>7</sub> -M <sub>400</sub>	44

A Tabela 06 exibe os valores de área superficial específica para os materiais do tipo LaMnO<sub>3</sub> sintetizados pelo método proteico modificado e por mecanossíntese. Para o método proteico modificado, a amostra LM<sub>9</sub>-S exibiu área um pouco maior do que LM<sub>7</sub>-S. Teoricamente, o aumento da temperatura provoca diminuição da área superficial, porém, nesse caso ocorreu o contrário e isso pode ser atribuído ao tipo de agente quelante utilizado e sua interação com o metal empregado [105].

Para a mecanossíntese, as áreas superficiais dos materiais submetidos a 500 rpm foram maiores em relação aos de 400 rpm. Com relação à temperatura de calcinação, entre as amostras sintetizadas a 500 rpm aquela calcinada a 900°C exibiu área maior que a calcinada a 700°C. Já entre as amostras preparadas a 400 rpm, o material calcinado a 700°C apresentou área superficial maior que aquele calcinado a 900°C.

**Tabela 06:** Valores de área superficial específica para os materiais do tipo  $\text{LaMnO}_3$ .

<b>Método de síntese</b>	<b>Amostra</b>	<b>Área superficial (<math>\text{m}^2\text{g}^{-1}</math>)</b>
<b>Proteico Modificado</b>	LM <sub>9</sub> -S	86
	LM <sub>7</sub> -S	80
<b>Mecanossíntese</b>	LM <sub>9</sub> -M <sub>500</sub>	50
	LM <sub>7</sub> -M <sub>500</sub>	48
	LM <sub>9</sub> -M <sub>400</sub>	45
	LM <sub>7</sub> -M <sub>400</sub>	36

Considerando as Tabelas 05 e 06, verifica-se que os valores das áreas superficiais dos materiais sintetizados pelo método proteico modificado foram maiores que aqueles preparados por mecanossíntese. Como visto anteriormente nas Tabelas 03 e 04, a mecanossíntese proporcionou menores tamanhos de cristalito por causa da influência do atrito entre as esferas e os pós dos precursores, fator que contribui para maiores áreas superficiais. Apesar disso, supõem-se que as interações dos íons metálicos diretamente com os aminoácidos da proteína da soja no método proteico modificado foi o fator determinante para conseguir áreas maiores, tanto para os materiais do tipo  $\text{LaMnO}_3$  quanto para  $\text{LaNiO}_3$  [74, 104].

#### 4.6 Aplicação das perovskitas na adsorção do corante vermelho congo

As amostras utilizadas para os testes de adsorção foram selecionadas de acordo com os seguintes critérios: formação de materiais mais cristalinos e com a menor quantidade possível de fases secundárias. Desse modo, as amostras utilizadas nos testes foram: LM<sub>9</sub>-S, LN<sub>9</sub>-S, LM<sub>9</sub>-M<sub>400</sub> e LN<sub>9</sub>-M<sub>400</sub>. A Tabela 07 mostra a eficiência de adsorção do vermelho congo na superfície de cada amostra de perovskita em diferentes tempos. Observou-se que com o passar do tempo, a concentração de corante na solução diminui e consequentemente os valores da eficiência de adsorção (E) aumentam, estes foram calculados com base na equação 7 [81].

**Tabela 07:** Eficiência de adsorção (E) em diferentes tempos para LM<sub>9</sub>-S, LN<sub>9</sub>-S, LM<sub>9</sub>-M<sub>400</sub> e LN<sub>9</sub>-M<sub>400</sub>.

Tempo (minutos)	E (%) LM <sub>9</sub> -S	E (%) LM <sub>9</sub> -M <sub>400</sub>	E (%) LN <sub>9</sub> -S	E (%) LN <sub>9</sub> -M <sub>400</sub>
0	0	0	0	0
10	50	30	19	19
20	54	42	21	24
40	57	57	26	27
60	60	63	29	36
80	62	69	31	42
100	63	72	32	45
120	63	73	34	48

Algumas características importantes podem ser analisadas para explicar os resultados obtidos, dentre elas, a área superficial, tamanho das partículas do adsorvente e tipo de interação entre adsorvente e adsorvato [22]. Nesse caso, fatores inovadores, tais como o método de síntese e o tipo de metal empregado no sítio B podem ser determinantes para explicar as eficiências de adsorção em materiais com a mesma estrutura. Para verificar a influência da área superficial na eficiência de adsorção, recorre-se às Tabelas 05 e 06, que mostram as áreas superficiais específicas das amostras LM<sub>9</sub>-S, LN<sub>9</sub>-S, LM<sub>9</sub>-M<sub>400</sub> e LN<sub>9</sub>-M<sub>400</sub> com

valores de 86, 90, 45 e 32 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. Era de se esperar que maiores valores de área superficial aumentassem a eficiência de adsorção [22]. Porém, relacionando os valores de área superficial com aqueles da Tabela 07, percebe-se que não houve uma relação direta entre área e eficiência de adsorção, uma vez que os materiais com maiores valores de E foram LM<sub>9</sub>-M<sub>400</sub> e LM<sub>9</sub>-S, adsorvendo 73% e 63%, respectivamente, após 120 minutos de reação. Desse modo, propõe-se que o fator principal para explicar a maior eficiência das amostras LM<sub>9</sub>-M<sub>400</sub> e LM<sub>9</sub>-S em relação às outras é a influência do metal que ocupa o sítio B, pois ambas as amostras com maiores eficiências de adsorção são à base de manganês.

Sabe-se que na adsorção química, tipicamente, as moléculas do adsorvato perdem sua forma original e se fragmentam, dividindo-se em radicais ligados à superfície do adsorvente [17]. Pode-se então considerar uma coordenação entre os cátions do sítio B das perovskitas com grupos doadores de densidade eletrônica presentes na estrutura do vermelho congo tais como (SO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, cujos pontos de coordenação são os oxigênios, além dos grupos (NH<sub>2</sub>) e (N=N), em que os pontos de coordenação são os átomos de nitrogênio [81]. Os resultados de eficiência de adsorção, após 120 minutos de reação (Tabela 07), podem ser explicados pela especificidade de reação, ou seja, se a adsorção ocorre de maneira eficiente na superfície de um determinado adsorvente, não significa que também irá ter o mesmo resultado para outro adsorvente. Nesse caso, como as amostras à base de manganês apresentaram maiores eficiências de adsorção, sugere-se que esses adsorventes tenham maior especificidade para adsorção do vermelho congo do que aqueles à base de níquel. Isso depende da estrutura eletrônica do adsorvente e da preferência dos ácidos de Lewis (sítio B das perovskitas) pela coordenação com bases de Lewis duras, nesse caso, os átomos de nitrogênio e oxigênio existentes na estrutura do vermelho congo [17, 98].

Com relação à influência do método de síntese na eficiência de adsorção é importante observar dois fatores: o tamanho das partículas e a presença de fases secundárias. Como já foi visto nas Tabelas 03 e 04, o tamanho do cristalito foi um dos parâmetros que mais divergiram quando foram comparados os métodos de síntese, de modo que, para a mecanossíntese obtiveram-se menores tamanhos dos cristalitos em relação ao método proteico modificado. Esse fator foi relevante para a

eficiência de adsorção, pois de acordo com a Tabela 07, dentre as amostras que apresentam o mesmo metal no sítio B, porém sintetizadas com métodos de síntese distintos, aquelas com maior eficiência de adsorção foram as originadas por mecanossíntese. Nesse caso, tal resultado reforça a ideia de que a adsorção depende do tamanho das partículas e geralmente, quanto menor esse tamanho, maior a eficiência de adsorção [17]. Conforme evidenciado anteriormente nos difratogramas das Figuras 20, 21, 24 e 25, as amostras à base de níquel apresentaram mais fases secundárias em relação àquelas à base de manganês e isso também pode ser um dos fatores que justificam a menor eficiência de adsorção dos materiais com níquel no sítio B.

Para um completo estudo de adsorção, é necessário analisar o comportamento cinético das reações. Para isso foi utilizada a equação 8, a fim de calcular a quantidade de adsorvato adsorvida ( $q$ ) em miligramas do corante por grama de adsorvente [106]. De acordo com os dados da Tabela 08, verifica-se que as quantidades de corante adsorvidas na superfície dos materiais, para cada amostra, apresentaram-se coerentes com os valores de eficiência de adsorção que constam na Tabela 07.

**Tabela 08:** Quantidade de corante adsorvido ( $q$ ) em diferentes tempos para as amostras LM<sub>9</sub>-S, LN<sub>9</sub>-S, LM<sub>9</sub>-M<sub>400</sub> e LN<sub>9</sub>-M<sub>400</sub>.

Tempo (minutos)	$q$ (mg g <sup>-1</sup> ) LM <sub>9</sub> -S	$q$ (mg g <sup>-1</sup> ) LM <sub>9</sub> -M <sub>400</sub>	$q$ (mg g <sup>-1</sup> ) LN <sub>9</sub> -S	$q$ (mg g <sup>-1</sup> ) LN <sub>9</sub> -M <sub>400</sub>
0	0	0	0	0
10	24,86	15,24	9,26	9,41
20	26,95	20,78	10,39	11,84
40	28,50	28,32	12,86	13,52
60	30,24	31,62	14,60	18,04
80	30,90	34,56	15,33	20,84
100	31,67	35,80	15,97	22,74
120	31,56	36,70	17,03	23,86

O estudo cinético foi realizado com base nos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren (Equações 2 e 3), aplicando os dados obtidos da Tabela 08. Os resultados encontram-se nos gráficos das figuras 26, 27, 28 e 29. Além disso, foi possível calcular os coeficientes de determinação, as taxas de adsorção e as quantidades de corante adsorvido no equilíbrio através de regressão não linear. Tais resultados estão dispostos na Tabela 09.

De acordo com os gráficos das Figuras 26, 27, 28 e 29, é possível verificar que para todas as amostras, o modelo cinético que mais se ajusta aos dados experimentais é o de pseudo-segunda ordem. Tal resultado pode ser confirmado observando os coeficientes de determinação,  $R^2$ , (Tabela 09). Desse modo, pode-se constatar que, os coeficientes de determinação são mais próximos de 1 para o modelo de pseudo-segunda ordem. Ou seja, para cada amostra, esse modelo permite que a variável dependente explique uma maior porcentagem da variação correspondente à variável independente [107]. Por exemplo, para a amostra LM<sub>9</sub>-S,  $R^2$  é 0,9851 para o modelo de pseudo-primeira ordem e 0,9966 para o modelo de pseudo-segunda ordem. Assim, sabe-se que para o modelo de pseudo-primeira ordem, as variáveis dependentes conseguem explicar 98,51% da variável independente, enquanto que para o modelo de pseudo-segunda ordem essa porcentagem é de 99,66%. Considera-se então que este modelo se ajusta melhor às reações de adsorção estudadas, observando ainda melhores resultados para a amostra LM<sub>9</sub>-M<sub>400</sub>, com  $R^2$  igual a 0,9985.

Além do coeficiente de determinação, é importante analisar a constante da taxa de adsorção ( $k$ ), a fim de saber em que proporção de velocidade a reação ocorre. Os valores de  $k$  estão dispostos na Tabela 09 e também foram obtidos por regressão não linear dos valores experimentais da Tabela 08. É possível verificar que para cada amostra, o modelo de pseudo-segunda ordem ofereceu maiores constantes de velocidade, indicando que tal modelo prevê reações ocorrendo com velocidades muito maiores em relação ao modelo de pseudo-primeira ordem.

Analisando o mesmo método de síntese e variando o metal empregado no sítio B, percebe-se que as reações de adsorção na superfície dos materiais à base de manganês ocorreram com maior constante de velocidade quando comparadas com os materiais à base de níquel, isso é observado tanto para os modelos de

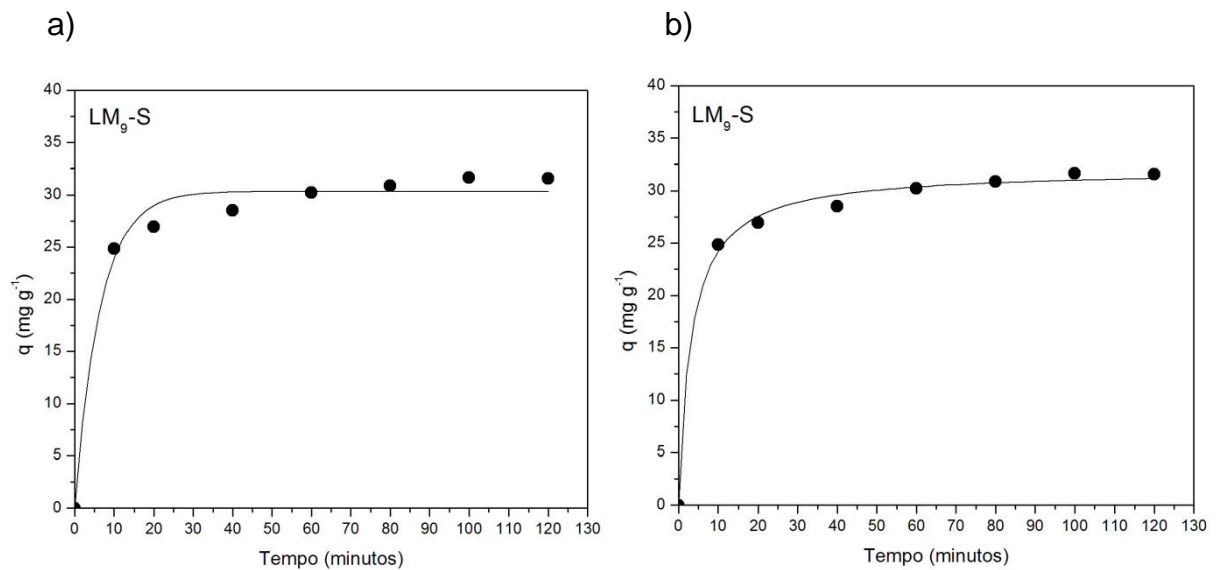


pseudo-primeira ordem quanto para os de pseudo-segunda ordem. Esse comportamento mostra que a velocidade de adsorção depende das colisões entre adsorvato e adsorvente, as quais precisam ter orientação adequada e energia de ativação suficiente para que ocorra uma reação química [17]. Isso reforça a ideia explorada anteriormente de que o manganês apresenta melhor interação com as bases de Lewis presentes no corante quando comparado com o níquel [98]. Variando o método de síntese, a Tabela 09 mostra que a adsorção do corante ocorre mais rapidamente na superfície das amostras sintetizadas pelo método proteico modificado, visto que apresentam maiores valores de  $k$  em relação àquelas amostras sintetizadas por mecanossíntese, isso ocorre tanto para o modelo de pseudo-primeira ordem quanto para o de pseudo-segunda ordem. Nesse caso, maiores áreas superficiais são relevantes, pois a velocidade de adsorção depende da probabilidade de que as colisões encontrem um sítio disponível para a interação química [17]. Por isso, os materiais sintetizados pelo método proteico modificado, os quais apresentaram maiores áreas superficiais em relação aos sintetizados por mecanossíntese (Tabelas 05 e 06), proporcionaram maiores taxas de velocidade na adsorção do corante.

**Tabela 09:** Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os materiais submetidos aos ensaios de adsorção.

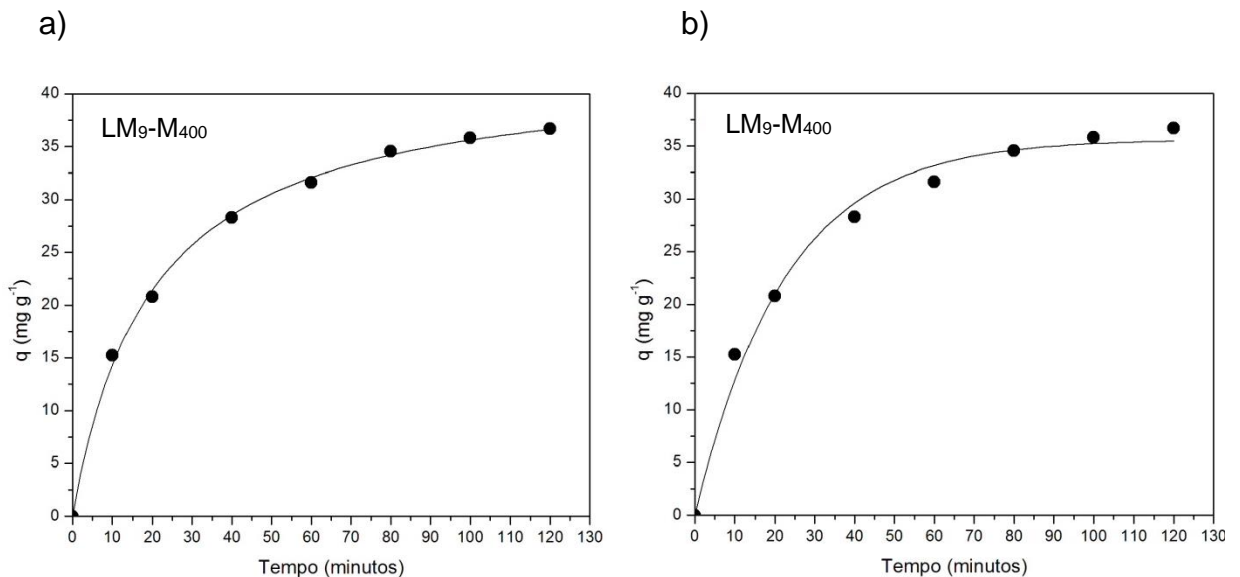
Amostras	Pseudo Primeira Ordem			Pseudo Segunda Ordem		
	$R^2$	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g mg g}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
LM <sub>9</sub> -S	0,9851	0,1555	30,3434	0,9966	0,55775	31,9921
LN <sub>9</sub> -S	0,9562	0,06375	15,5812	0,9841	0,28995	17,75961
LM <sub>9</sub> -M <sub>400</sub>	0,9895	0,04451	35,6262	0,9985	0,22474	42,66365
LN <sub>9</sub> -M <sub>400</sub>	0,9453	0,02952	23,3534	0,9651	0,17841	28,94094

**Figura 26:** Aplicação dos modelos cinéticos para a amostra LM<sub>9</sub>-S: a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem.



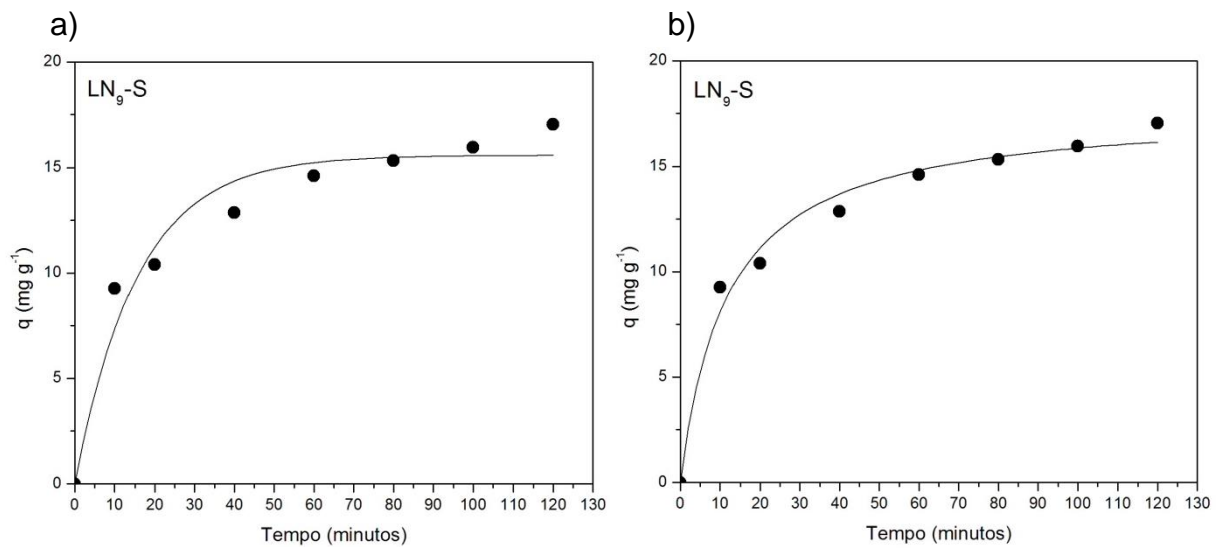
**Fonte:** Produção própria, 2017.

**Figura 27:** Aplicação dos modelos cinéticos para a amostra LM<sub>9</sub>-M<sub>400</sub>: a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem.



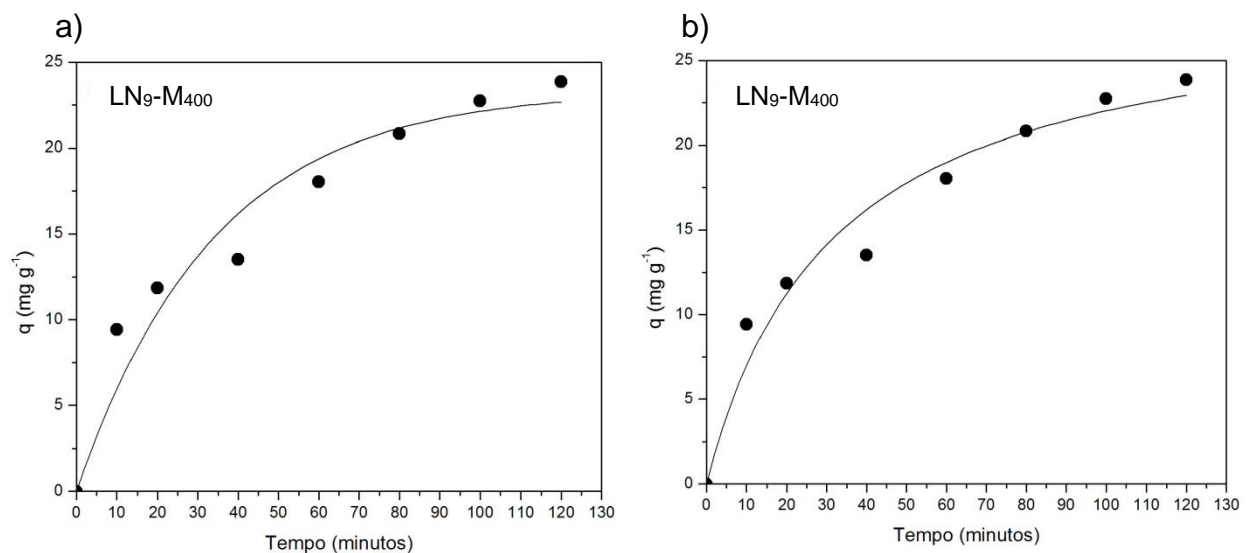
**Fonte:** Produção própria, 2017.

**Figura 28:** Aplicação dos modelos cinéticos para a amostra LN<sub>9</sub>-S: a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem.



**Fonte:** Produção própria, 2017.

**Figura 29:** Aplicação dos modelos cinéticos para a amostra LN<sub>9</sub>-M<sub>400</sub>: a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem.



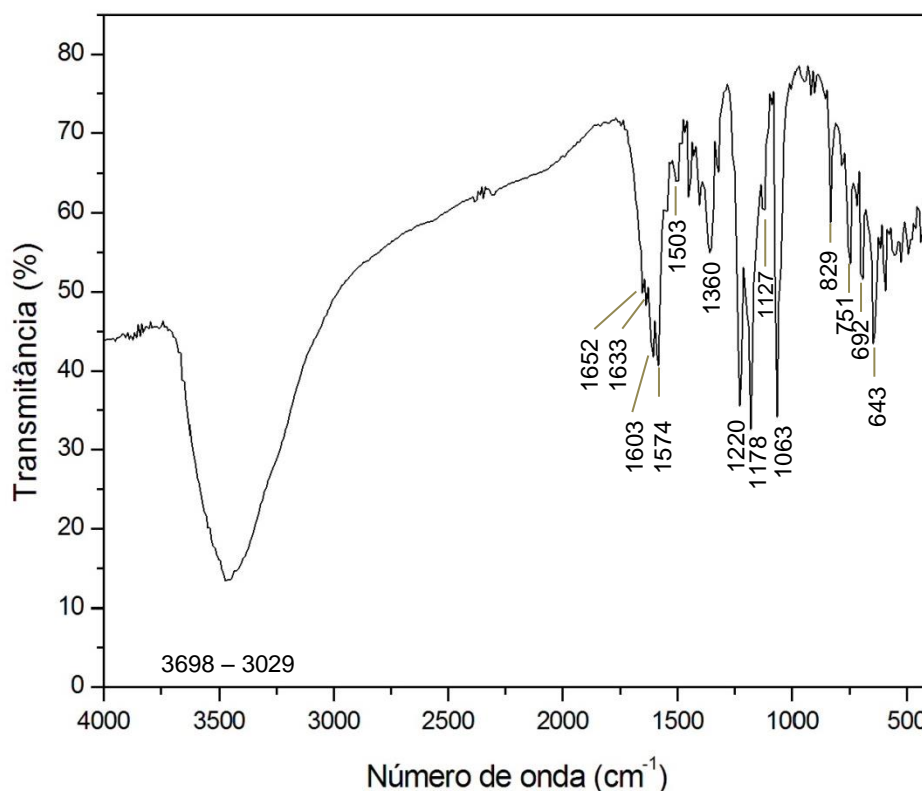
**Fonte:** Produção própria, 2017.

#### 4.6.1 Caracterização das perovskitas após ensaios de adsorção

Após os ensaios de adsorção é necessário obter algumas informações acerca da ocorrência de tal processo. Além disso, é relevante propor um destino ao material após a adsorção e verificar se existe a possibilidade de recuperar e reutilizar a perovskita em novos ciclos de adsorção. Diante do exposto, foi necessário submeter os sistemas perovskita/adsorvato a análises de FTIR, TG/DTG e DRX.

A Figura 30 mostra o espectro na região do infravermelho do corante vermelho congo puro. Nesse caso, observa-se uma banda larga na região de 3698 – 3029  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação O-H da água, provavelmente relativa à umidade presente na amostra. Além disso, há também dois pares de dubletos muito próximos, um em 1574 e 1603  $\text{cm}^{-1}$  e outro em 1633 e 1652  $\text{cm}^{-1}$ , evidenciando o estiramento das ligações C=C de anel aromático presentes na estrutura do corante, conforme foi verificado na Figura 04 [81, 95]. As bandas em 1360 e 1178  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente, da ligação S(=O)<sub>2</sub> [95, 108]. O registro de uma banda média com número de onda 1127  $\text{cm}^{-1}$  evidencia o estiramento da ligação -C-N= [109]. As bandas cujos comprimentos de onda são 643, 692, 751, 829 e 1063  $\text{cm}^{-1}$  podem estar associadas aos estiramentos da ligação S-O. Há uma banda em 1220  $\text{cm}^{-1}$  que, provavelmente, indica o estiramento da ligação C-N, em que o nitrogênio está ligado ao carbono do anel aromático [95]. O estiramento da ligação -N=N- pode ser observado nesse caso, pois a molécula do vermelho congo é trans-azo assimétrica (Figura 04), porém, em virtude da natureza apolar da ligação, as bandas podem aparecer com baixas intensidades. Desse modo, é provável que a banda em 1503  $\text{cm}^{-1}$  corresponda ao estiramento da ligação -N=N- [108].

**Figura 30:** Espectro de FTIR para a amostra de vermelho congo puro.

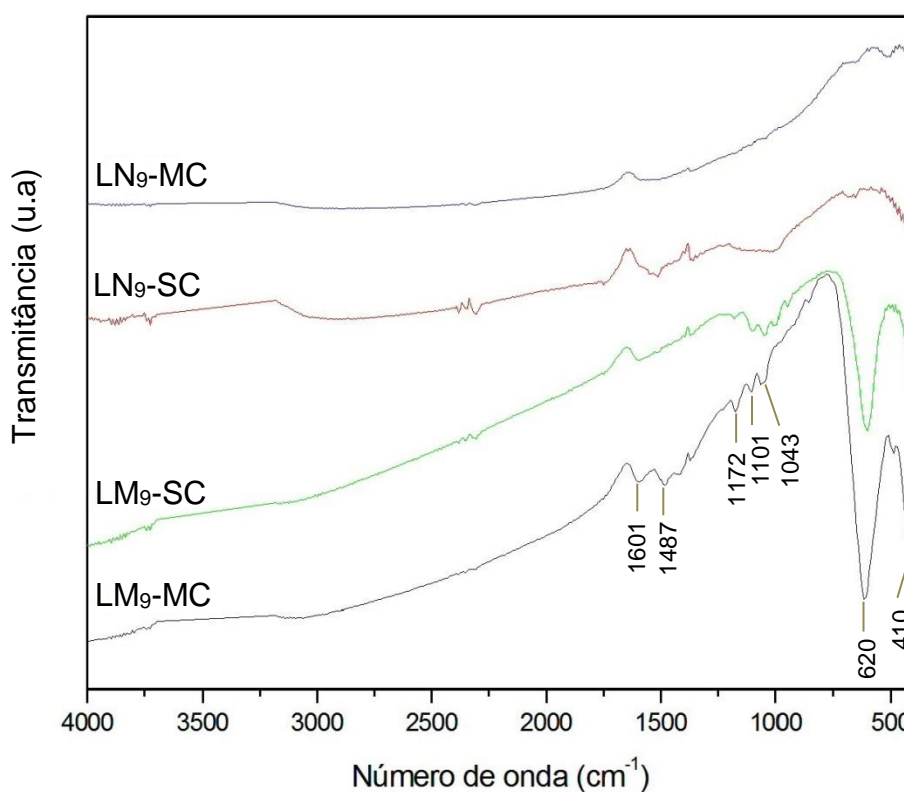


**Fonte:** Produção própria, 2017.

A Figura 31 exibe os espectros de FTIR das amostras após a adsorção, tais espectros serão comparados com o do corante puro (Figura 30). As amostras após 120 minutos de adsorção representam os sistemas perovskita/adsorvato, os quais foram denominados: LN<sub>9</sub>-MC, LN<sub>9</sub>-SC, LM<sub>9</sub>-SC e LM<sub>9</sub>-MC. Percebe-se que os espectros das amostras LM<sub>9</sub>-MC e LM<sub>9</sub>-SC apresentaram maiores indícios de que houve adsorção do vermelho congo na estrutura da perovskita, o que está coerente com os resultados de eficiência de adsorção estudados anteriormente. Nesses espectros aparecem bandas deslocadas para menores números de onda em relação às bandas do espectro do corante puro. Isso ocorre, provavelmente, por causa da suposta interação entre os pontos de coordenação do corante com os metais que ocupam o sítio B da perovskita [96]. Tais bandas são observadas em 1172, 1101 e 1043 cm<sup>-1</sup> e é possível que as mesmas correspondam ao estiramento simétrico da ligação S(=O)<sub>2</sub>, ao estiramento da ligação C-N= e ao estiramento da ligação S-O, respectivamente [95, 108]. Apenas para a amostra LM<sub>9</sub>-MC foi registrada a banda em 1601 cm<sup>-1</sup>, correspondente ao estiramento da ligação C=C de anel aromático,

além da banda em  $1487\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao estiramento da ligação  $\text{-N=N-}$ . Essas bandas também apresentaram deslocamentos para menores números de onda. As outras bandas que se encontram em  $620$  e  $410\text{ cm}^{-1}$  são evidências de que a estrutura da perovskita não foi destruída, pois elas são atribuídas aos estiramentos das ligações metal-oxigênio, como foi verificado anteriormente nas Figuras 12 e 15. Para os espectros das amostras  $\text{LN}_9\text{-MC}$  e  $\text{LN}_9\text{-SC}$ , observa-se que não há bandas significativas em relação à molécula do vermelho congo, visto que a quantidade de corante adsorvida na superfície desses materiais não foi suficiente para a detecção na região do infravermelho.

**Figura 31:** Espectros dos sistemas perovskita/adsorvato para as amostras  $\text{LN}_9\text{-MC}$ ,  $\text{LN}_9\text{-SC}$ ,  $\text{LM}_9\text{-SC}$  e  $\text{LM}_9\text{-MC}$ .



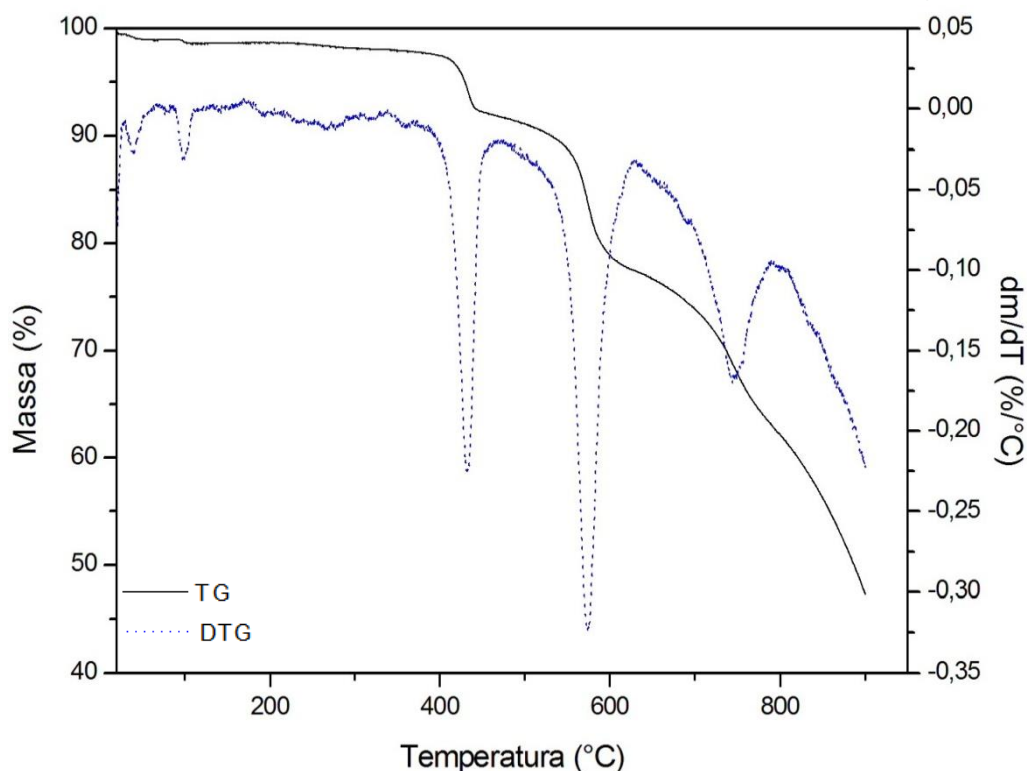
**Fonte:** Produção própria, 2017.

Ao final do processo de adsorção, é necessário proporcionar um destino adequado ao material formado, que é composto pelo sistema perovskita/adsorvato. Dessa forma, propõe-se que tal sistema seja submetido à calcinação, a fim de promover a decomposição da matéria orgânica, a qual é proveniente do corante

(adsorvato). Desse modo, supõe-se que o material obtido ao final da calcinação é a perovskita recuperada, que poderá ser testada em outros ensaios de adsorção. Para verificar qual temperatura usar na calcinação, foram realizadas análises de TG/DTG de uma das amostras de perovskita após 120 minutos de adsorção e comparou-se com a amostra do corante vermelho congo puro. Para tal análise, escolheu-se a amostra LM<sub>9</sub>-MC, a qual é proveniente da amostra LM<sub>9</sub>-M<sub>400</sub> após adsorção.

A Figura 32 mostra as curvas de TG/DTG para a amostra de vermelho congo puro. É possível observar pequenas perdas de massa referentes à água nas faixas de temperatura de 27 a 64°C e de 84 a 112°C, que correspondem a perdas de 0,5% e 0,3%, respectivamente. Os eventos que ocorrem nos intervalos de temperatura de 389 a 462°C, de 517 a 625°C e de 670 a 792°C correspondem a perdas mássicas de 5,7, 13 e 13%, respectivamente e são atribuídos à decomposição e oxidação da matéria orgânica [110]. A partir de 792°C ocorre uma perda de massa contínua até 900°C que, provavelmente, corresponde à decomposição térmica do Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> formado [110].

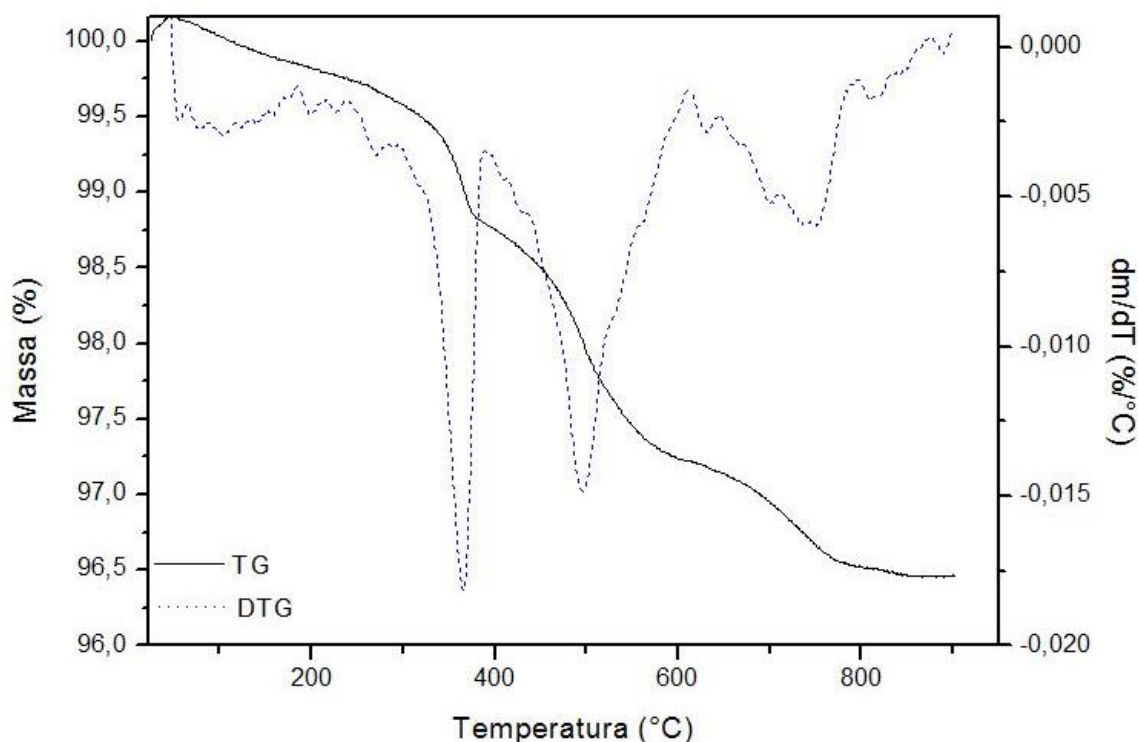
**Figura 32:** Curvas de TG/DTG para a amostra de vermelho congo puro.



**Fonte:** Produção própria, 2017.

A Figura 33 mostra as curvas de TG/DTG para a amostra LM<sub>9</sub>-MC. Assim como foi verificado na curva do vermelho congo puro (Figura 32), ocorrem três eventos principais, porém as curvas apresentam perfis diferentes, sugerindo que ocorreu interação entre o corante e os sítios ativos da perovskita. Desse modo, a oxidação e decomposição da matéria orgânica ocorrem nos seguintes intervalos de temperatura: 291 a 389°C que equivale a 0,8% de perda em massa; 392 a 610°C, correspondendo a uma perda mássica de 1,56% e entre 610 e 791°C ocorrem três eventos com pequenas quantidades mássicas perdidas, que somadas equivalem a 0,7%. A 900°C há um resíduo composto por 96% em massa que, provavelmente, constitui-se de um óxido estável nessa temperatura. Então as amostras obtidas após os ensaios de adsorção podem ser calcinadas a 900°C e com isso o adsorvente é recuperado e pode ser reutilizado em outros ensaios de adsorção.

**Figura 33:** Curvas de TG/DTG para a amostra LM<sub>9</sub>-MC.



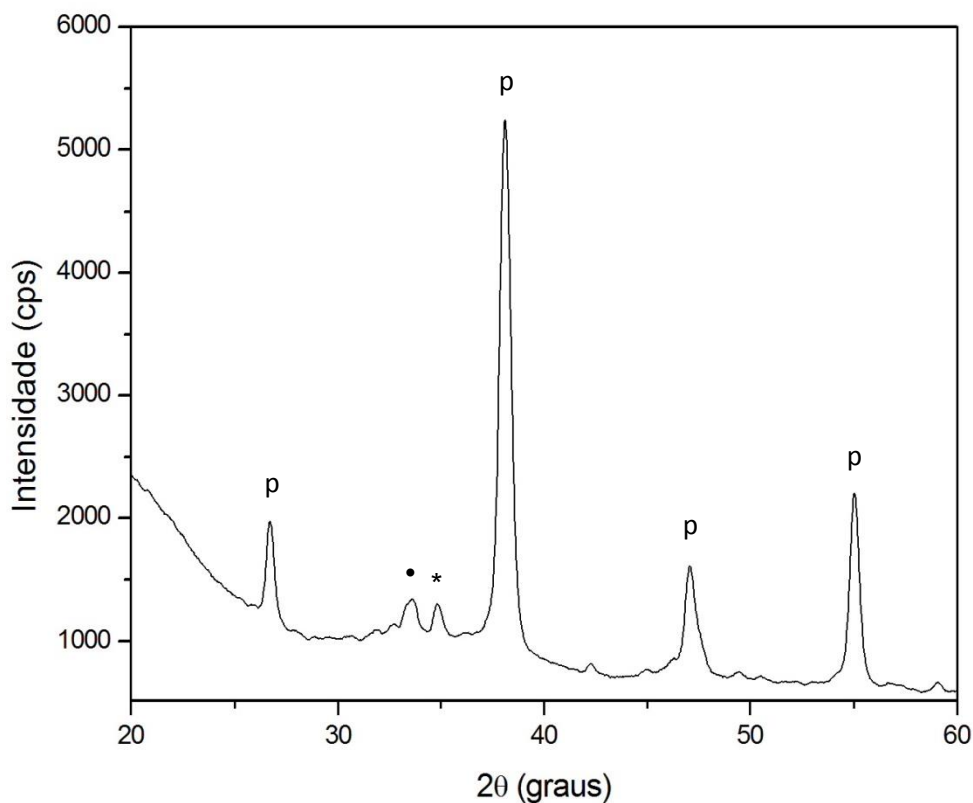
**Fonte:** Produção própria, 2017.

Para comprovar que a estrutura da perovskita foi mantida após os ensaios de adsorção e subsequente recuperação, realizou-se uma análise de DRX da amostra LM<sub>9</sub>-MC após 120 minutos de adsorção e posterior calcinação a 900°C. O



difratograma encontra-se na Figura 34 e mostra os picos referentes à fase perovskita com  $2\theta$  em  $26,67^\circ$ ,  $38,07^\circ$ ,  $46,98^\circ$  e  $54,95^\circ$ , de acordo com o padrão JCPDS n° 35-1353.

**Figura 34:** Difratograma da amostra LM<sub>9</sub>-MC após ensaio de adsorção e subsequente calcinação a  $900^\circ\text{C}$ . LaMnO<sub>3</sub> (p), La(OH)<sub>3</sub> (•), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (\*).



Os outros picos presentes correspondem às fases secundárias: La(OH)<sub>3</sub> com  $2\theta$  igual a  $33,48^\circ$ , de acordo com o padrão JCPDS n° 36-1481 e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com  $2\theta$  em  $34,82^\circ$ , segundo o padrão JCPDS n° 05-0602.

## 5 Conclusão

Os resultados obtidos mostraram que é possível preparar as perovskitas  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaMnO}_3$  por mecanossíntese e pelo método proteico modificado usando a proteína da soja como agente quelante. Com base nas análises realizadas, concluiu-se que os materiais com melhor cristalinidade foram aqueles sintetizados a  $900^\circ\text{C}$ , utilizando o manganês no sítio B e através do método proteico modificado.

As análises termogravimétricas realizadas nos pós precursores dos materiais sintetizados por ambos os métodos permitiram identificar a melhor temperatura de calcinação para o preparo das perovskitas. Para o método proteico modificado foi possível estudar o efeito da interação da proteína da soja com os cátions através de bandas de TCLM por espectrofotometria na região do UV-Vis. As análises de FTIR contribuíram mostrando os deslocamentos para menores números de onda das bandas referentes às ligações N-H e  $\text{COO}^-$ , que evidenciam a coordenação desses ligantes com os cátions. Além disso, o desaparecimento do duplete em 2968 e 2925  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação N-H de amina primária mostrou a decomposição da matéria orgânica. O aparecimento das bandas referentes à ligação metal-oxigênio foi observado tanto para o método proteico modificado quanto para mecanossíntese.

O método proteico modificado originou perovskita com formação de fases secundárias para as amostras à base de níquel. Já para as amostras à base de manganês, esse método gerou a perovskita como única fase. Desse modo, concluiu-se que o agente quelante interage melhor com os íons  $\text{Mn}^{2+}$  do que com os  $\text{Ni}^{2+}$ . Porém, devido à forte influência do efeito de Jahn-Teller para o íon  $\text{Mn}^{3+}$  na perovskita, as amostras tipo  $\text{LaMnO}_3$  apresentaram maior distorção da estrutura cúbica perfeita.

A síntese dos materiais por mecanossíntese a 500 rpm mostrou-se ineficiente para a formação da fase perovskita, cujas amostras  $\text{LM}_7\text{-M}_{500}$  e  $\text{LM}_9\text{-M}_{500}$  apresentaram baixa cristalinidade e muitas fases secundárias. Estruturas com maiores cristalinidades foram verificadas para a amostra  $\text{LN}_9\text{-M}_{500}$ . As sínteses com rotações de 400 rpm produziram materiais com menor quantidade de fases secundárias e maior cristalinidade para a amostra  $\text{LM}_9\text{-M}_{400}$  quando comparada à  $\text{LN}_9\text{-M}_{400}$ .

As análises de adsorção de  $N_2$  a 77 K, de modo geral, mostraram que os materiais preparados pelo método proteico modificado apresentaram maiores áreas superficiais específicas em relação àqueles preparados por mecanossíntese.

Com relação à aplicação das perovskitas como adsorventes, verificou-se que as amostras LM<sub>9</sub>-S, LM<sub>9</sub>-M<sub>400</sub>, LN<sub>9</sub>-S e LN<sub>9</sub>-M<sub>400</sub> apresentaram eficiência de adsorção de 63%, 73%, 34% e 48% respectivamente, para a remoção do corante vermelho congo em solução aquosa. Desse modo, independente do método de síntese, as amostras com manganês no sítio B (LM<sub>9</sub>-S, LM<sub>9</sub>-M<sub>400</sub>) apresentaram melhor eficiência de adsorção quando comparadas com aquelas à base de níquel (LN<sub>9</sub>-S e LN<sub>9</sub>-M). Dentre os modelos cinéticos estudados, o de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos valores experimentais, visto que exibiu valores de  $R^2$  mais próximos de 1. Com relação à velocidade de reação, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou valores de  $k$  maiores que o de pseudo-primeira ordem. Para amostras preparadas pelo mesmo método, aquelas que têm o manganês no sítio B apresentaram maiores valores de  $k$ . Já comparando os diferentes métodos de síntese, o proteico modificado gerou materiais que proporcionaram maior rapidez na velocidade de reação quando comparado com a mecanossíntese. Isso tem forte dependência com as maiores áreas superficiais dos materiais preparados por aquele método.

Diante dos estudos cinéticos realizados, a amostra LM<sub>9</sub>-M<sub>400</sub> proporcionou maior quantidade de corante adsorvido, porém para LM<sub>9</sub>-S a reação ocorreu com uma taxa de velocidade muito maior. Isso deve ser levado em consideração dependendo do adsorvente e das especificidades da reação.

As análises de FTIR dos materiais após os ensaios permitiram sugerir que houve adsorção. Com as curvas de TG/DTG verificou-se a temperatura de calcinação adequada para decomposição do corante adsorvido na perovskita. Por fim, a análise de DRX foi importante para comprovar que a estrutura perovskita resistiu às condições de adsorção em meio aquoso, além de suportar também a elevada temperatura de calcinação usada na recuperação do adsorvente.

## **6 Perspectivas**

As etapas futuras consistem em realizar ensaios de adsorção nos materiais após a recuperação. Além disso, almeja-se suportar em titânia ( $\text{TiO}_2$ ) as perovskitas sintetizadas, a fim de aumentar a área superficial. É necessário também desenvolver uma metodologia adequada para utilizar os materiais suportados como adsorventes na remoção do vermelho congo em solução aquosa.

## 7 Referências

- [1] Lima, S. M.; Assaf, J. M.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. *Applied Catalysis A, General* **2006**, 311, 94-104.
- [2] Soares, A. B.; Silva, P. R. N.; Freitas, J. C. C.; Almeida, C. M. Estudo da oxidação total do etanol usando óxidos tipo perovskita  $\text{LaBO}_3$  ( $B = \text{Mn, Ni, Fe}$ ). *Química Nova* **2007**, 30, 1062-1066.
- [3] Silva, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. *Química Nova* **2004**, 27, 35-41.
- [4] Fernandes, J. D. G.; Melo, D. M. A.; Ziner, L. B.; Salustiano, C. M.; Silva, Z. R.; Martinelli, A. E.; Cerqueira, M.; Alves Júnior, C.; Longo, E.; Bernardi, M. I. B. Low-temperature synthesis of single-phase crystalline  $\text{LaNiO}_3$  perovskite via Pechini method. *Materials Letters* **2002**, 53, 122-125.
- [5] Melo, D. S.; Marinho, E. P.; Soledade, L. E. B.; Melo, D. M. A.; Lima, S. J. G.; Longo E.; Santos, I. M. G.; Souza, A. G. Lanthanum-based perovskites obtained by the polymeric precursor method. *J Mater Sci* **2008**, 43, 551-556.
- [6] Shetkar, R. G.; Salker, A. V. Electrical, magnetic and catalytic investigations on some manganite perovskites prepared by combustion method. *J. Mater. Sci. Technol.* **2010**, 26, 1098 -1102.
- [7] Zhang, Q-L.; Wu, F.; Yang, H.; Li, J-F. Low-temperature synthesis and characterization of complex perovskite  $(\text{Ca}_{0.61}, \text{Nd}_{0.26})\text{TiO}_3-(\text{Nd}_{0.55}, \text{Li}_{0.35})\text{TiO}_3$  nanopowders and ceramics by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, 508, 610-615.
- [8] Fabian, F. A.; Pedra, P. P.; Filho, J. L. S.; Duque, J. G. S.; Meneses, C. T. Synthesis and characterization of  $\text{La}(\text{Cr, Fe, Mn})\text{O}_3$  nanoparticles obtained by co-precipitation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2015**, 379, 80-83.
- [9] Algueró, M.; Ramos, P.; Jiménez, R.; Amorín, H.; Vila, E.; Castro, A. High temperature piezoelectric  $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$  synthesized by mechanochemical methods. *Acta Materialia* **2012**, 60, 1174 – 1183.

- [10] Santos, L. P. S. ; Siqueira, J. R. R. ; Simoes, A.; Stojanovic, B. D. ; Paiva-Santos, C. O.; Longo, E.; Varela, J. A. Influence of milling time on mechanically assisted synthesis of  $\text{Pb}_{0,91}\text{Ca}_{0,1}\text{TiO}_3$  powders. *Ceramics International* **2007**, 33, 937-941.
- [11] Cristóbal, A. A.; Botta, P. M.; Bercoff, P. G.; Porto López, J. M. Mechano-synthesis and magnetic properties of nanocrystalline  $\text{LaFeO}_3$  using different iron oxides. *Materials Research Bulletin* **2009**, 44, 1036-1040.
- [12] Lakeman, C. D. E. e Payne, D. A. Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics. *Materials Chemistry and Physics* **1994**, 38, 305-324.
- [13] Santos, J. C.; Souza, M. J. B.; Ruiz, J. A. C.; Melo, D. M. A.; Mesquita, M. E.; Pedrosa, A. M. G. Synthesis of  $\text{LaNiO}_3$  perovskite by the modified proteic gel method and study of catalytic properties in the syngas production. *Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso)* **2012**, 23, 1858-1862.
- [14] Júnior, E. O. M. Desenvolvimento de catalisadores com estrutura perovskita do tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  pelo método gel proteico modificado com soja e colágeno. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, SE, 2013.
- [15] Bolarín, A. M.; Sánchez, F. Ponce, A.; Martínez, E. E. Mechano-synthesis of lanthanum manganite. *Materials Science and Engineering A* **2007**, 454-455, 69-74.
- [16] Lima, S. M.; Assaf, J. M.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. Structural features of  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$  mixed oxides and performance for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis: A General* **2006**, 311, 94-104.
- [17] Ciola, R. *Fundamentos de Catálise*. 1ª ed. Editora Moderna: São Paulo, SP, 1981.
- [18] Dabrowski, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, 93, 135-224.
- [19] Schmal, M. *Catálise Heterogênea*. Synergia: Rio de Janeiro, 2011.
- [20] Araújo, A. S.; Ramos, A. L. D.; Pontes, L. A. M. (eds). 6º ENCAT/ Escola de Catálise, Aracaju, SE, 2006.

- [21] Allen, S. J.; Koumanova, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption (review). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* **2005**, 40, 175-192.
- [22] Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* **2014**, 209, 172-184.
- [23] Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* **2006**, 97, 1061-1085.
- [24] Liu, R.; Fu, H.; Yin, H.; Wang, P.; Lu, L.; Tao, Y. A facile sol combustion and calcination process for the preparation of magnetic  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanopowders and their adsorption behaviors of Congo red. *Powder Technology* **2015**, 274, 418-425.
- [25] Srinivasan, A.; Viraraghavan, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *Journal of Environmental Management* **2010**, 91, 1915-1929.
- [26] Lopes, E. C. N.; dos Anjos, F. S. C.; Vieira, E. F. S.; Cestari, A. R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of  $\text{Hg(II)}$  with thin chitosan membranes. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003** 263, 542-547.
- [27] Moldoveanu, G. A.; Papangelakis, V. G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism. *Hydrometallurgy* **2012**, 117-118, 71-78.
- [28] Kumari, A; Panda, R.; Jha, M. K.; Kumar, J. R.; Lee, J. Y. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review. *Minerals Engineering* **2015**, 79, 102-115.
- [29] Anastopoulos, I.; Bhatnagar, A.; Lima, E. C. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, 221, 954-962.
- [30] Wang, L.; Wang, C.; Yu, Y.; Huang, X.; Long, Z.; Hou, Y.; Cui, D. Recovery of fluorine from bastnasite as synthetic cryolite by-product. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, 209-210, 77-83.

- [31] Departamento Nacional de Produção Mineral. [https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=5492](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=5492) (acessada em 17 de outubro de 2016).
- [32] House, J. E. *Inorganic Chemistry*. 2nd ed. Elsevier: Boston, 2013.
- [33] Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*. 2nd ed. Pearson: Londres, 2005.
- [34] Barros, J. V. The effect of copper oxide addition on sintering, microstructure and mechanical properties of Ba<sub>2</sub>H<sub>6</sub>SbO<sub>6</sub> ceramics. *Acta Microscópica* **2003**, 12, 199-2003.
- [35] Moure, C.; Peña, O. Recent advances in perovskites: Processing and properties. *Progress in Solid State Chemistry* **2015**, 43, 123-148.
- [36] Cava Lab. Solid State Chemistry Research Group. <http://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/perovskites.html> (acessada em 08 de novembro de 2016).
- [37] Magyari-Köpe, B.; Vitos, L.; Johansson, B.; Kollár, J. Model Structure of perovskitas: cubic-orthorhombic phase transition. *Computational Materials Science* **2002**, 25, 615-621.
- [38] Villegas, A. E. C. Ordenamento Magnético e de carga nos compostos NdNiO<sub>3</sub> e EuNiO<sub>3</sub>. Dissertação de Mestrado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2006.
- [39] Arandiyán H. R.; Parvari. M. Studies on mixed metal oxides solid solutions as heterogeneous catalysts. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2009**, 26, 63-74.
- [40] Santos, J. C.; Pedrosa, A. M. G.; Mesquita, M. E. Síntese da perovskita do tipo LaNiO<sub>3</sub> através do método dos precursores quelantes usando EDTA: otimização do teor de agente quelante. *Quim. Nova* **2011**, 34, 1339 – 1342.
- [41] Zhu, J.; Li, H.; Zhong, L.; Xiao, P.; Xu, X.; Yang, X.; Zhao, Z.; Li, J. Perovskite oxides: preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. *ACS Catal.* **2014**, 4, 2917-2940.



- [42] Imanieh, M. H.; Hamed Rad, M.; Nadarajah, A.; González-Platas, J.; Rivera-López, F.; Martín, I. R. Novel perovskite ceramics for chemical looping combustion application. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, **2016**, 13, 95–104.
- [43] Magalhães, R. N. S. H.; Toniolo, F. S.; Da Silva, V. T.; Schmal, M. Selective CO oxidation reaction (SELOX) over cerium-doped LaCoO<sub>3</sub> perovskite catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2010**, 388, 216-224.
- [44] Santos, H.; Silva, L. P. C.; Passos, F. B. Aplicação de Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para Obtenção de Gás de Síntese a Partir da Conversão do Metano. *Rev. Virtual Quim.* **2015**, 7, 1441-1468.
- [45] Shi, D.; Hu, R.; Zhou, Q.; Yang, L. Catalytic activities of supported perovskite promoter catalysts La<sub>2</sub>NiMnO<sub>6</sub>–CuCl<sub>2</sub>/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>1.7</sub>K<sub>0.3</sub>NiMnO<sub>6</sub>–CuCl<sub>2</sub>/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for ethane oxychlorination. *Chemical Engineering Journal* **2016**, 288, 588-595.
- [46] Norman, A. K.; Morris, M. A. The magnetic and structural properties of a series of lanthanum based transition metal perovskites. *Journal of Materials Processing Technology* **1999**, 92-93, 118-123.
- [47] Cheng L-Q.; Li J-F. A review on one dimensional perovskite nanocrystals for piezoelectric applications. *J. Materiomics* **2016**, 2, 25-36.
- [48] Guo, Y.; Moon, B. K.; Park, S. H.; Jeong, J. H.; Kim, J. H.; Jang, K.; Yu, R. A red-emitting perovskite-type SrLa<sub>(1-x)</sub>MgTaO<sub>6</sub>:xEu<sup>3+</sup> for white LED application. *Journal of Luminescence* **2015**, 167, 381-385.
- [49] Kesić, Z.; Lukić, I.; Zdujić, M.; Jovalekić, C.; Veljković, V.; Skala, D. Assessment of CaTiO<sub>3</sub>, CaMnO<sub>3</sub>, CaZrO<sub>3</sub> and Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> perovskites as heterogeneous base catalysts for biodiesel synthesis. *Fuel Processing Technology* **2016**, 143, 162-168.
- [50] Luo, Y.; Wang, X.; Qian, Q.; Chen, Q. Studies on B sites in Fe-doped LaNiO<sub>3</sub> perovskite for SCR of NO<sub>x</sub> with H<sub>2</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, 39, 15836-15843.
- [51] Hardin, W. G.; Mefford, J. T.; Slanac, D. A.; Patel, B. B.; Wang, X.; Dai, S.; Zhao, X.; Ruoff, R. S.; Johnston, K. P.; Stevenson, K. J. Tuning the electrocatalytic activity

of perovskites through active site variation and support interactions. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 3368-3376.

[52] Sanaeishoar, T.; Tavakkoli, H.; Mohave, F. A facile and eco-friendly synthesis of imidazol[1,2- $\alpha$ ]pyridines using nano-sized  $\text{LaMnO}_3$  perovskite-type oxide as an efficient catalyst under solvent-free conditions. *Applied Catalysis A: General* **2014**, 470, 56-62.

[53] Landi, G.; Barbato, P. S.; Benedetto, A. D.; Pirone, R.; Russo, G. High pressure kinetics of  $\text{CH}_4$ , CO and  $\text{H}_2$  combustion over  $\text{LaMnO}_3$  catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, 134-135, 110-122.

[54] Saracco, G.; Geobaldo, F.; Baldi, G. Methane combustion on Mg-doped  $\text{LaMnO}_3$  perovskite catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **1999**, 20, 277-288.

[55] Arai, H.; Yamada, T.; Eguchi, K.; Seiyama, T. Catalytic combustion of methane over various perovskite-type oxides. *Applied Catalysis*, **1986**, 26, 265-276.

[56] Stølen, S.; Bakken, E.; Mohn, C. E. Oxygen-deficient perovskites: linking structure, energetics and ion transport. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 429-447.

[57] Markandeya, Y.; Suresh, K.; Bhikshamaiah, G. Strong correlation between structural, magnetic and transport properties of non-stoichiometric  $\text{Sr}_2\text{Fe}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$  ( $0.8 \leq x \leq 1.5$ ) double perovskites. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, 509, 9598-9603.

[58] Faye, J.; Baylet, A.; Trentesaux, M.; Royer, S.; Dumeignil, F.; Duprez, D.; Valange, S.; Tatibouet, J-M. Influence of lanthanum stoichiometry in  $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$  perovskites on their structure and catalytic performance in  $\text{CH}_4$  total oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, 126, 134-143.

[59] Álvarez-Galván, M. C.; de la Peña O'Shea, V. A.; Arzamendi, G.; Pawelec, B.; Gandía, L. M.; Fierro, J. L. G. Methyl ethyl ketone combustion over La-transition metal (Cr, Co, Ni, Mn) perovskites. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 92, 445-453.

[60] Schubert, U.; Husing, N. *Synthesis of Inorganic Material*. 3<sup>rd</sup> ed. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2012.

- [61] Yamazoe, S.; Kawawaki, T.; Shibata, K.; Kato, K.; Wada, T. Synthetic Mechanism of Perovskite-Type  $\text{KNbO}_3$  by Modified Solid-State Reaction Process. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 4498-4504.
- [62] Pin, S.; Newton, M. A.; D'Acapito, F.; Zema, M.; Tarantino, S. C.; Spinolo, G.; De Souza, R. A.; Martin, M.; Ghigna, P. Mechanisms of reactions in the solid state: (110)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + (001)  $\text{ZnO}$  interfacial reaction. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 980-986.
- [63] Braga, T. P.; Dias, D. F.; de Sousa, M. F.; Soares, J. M.; Sasaki, J. M. Synthesis of air stable FeCo alloy nanocrystallite by proteic sol-gel method using a rotary oven. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, 622, 408-417.
- [64] Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, INC: New York, 1990.
- [65] Menezes, J. C. A.; Macêdo, M. A. Filmes Finos de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  via processo sol-gel proteico. *Scientia Plena* **2005**, 1, 23-29.
- [66] Paganini, P. P.; Rodrigues, L. C. V.; Brito, H. F.; Holsa, J.; Nunes, L. A. O.; Felinto, M. C. F. C. Síntese e caracterização do óxido misto estanho/titânio dopado com térbio para utilização em biomarcadores. In: 5º Encontro Nacional Sobre Terras Raras, 2012, João Pessoa. 5º Encontro Nacional Sobre Terras Raras, 2012.
- [67] Santos, J. C.; Souza, M. J. B.; Mesquita, M. E. Pedrosa, A. M. G. Synthesis of  $\text{LaNiO}_3$  perovskite by the proteic gel modified method using collagen. *Scientia Plena* **2012**, 8, 03702 1-6.
- [68] Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Embrapa Soja. [http://www.cnpso.embrapa.br/soja\\_alimentacao/index.php?pagina=23](http://www.cnpso.embrapa.br/soja_alimentacao/index.php?pagina=23) (acessada em 13 de março de 2016).
- [69] Silva, M. S.; Naves, M. M. V.; Oliveira, R. B.; Leite, O. S. M. Composição química e valor proteico do resíduo de soja em relação ao grão de soja. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2006**, 26, 571-576.
- [70] Lehninger, A. L.; Nelson, D. L.; Cox, M.M. *Princípios de Bioquímica*. 3ª ed. W. H. Freeman and Company, Nova Iorque, 2002.

- [71] Paesano Jr., A.; Zanatta, S. C.; De Medeiros, S. N.; Cótica, L. F.; Da Cunha, J. B. M. Mechanochemical synthesis of YIG and GdIG: A Structural and Mössbauer Study. *Hyperfine Interactions* **2005**, 161, 211-220.
- [72] Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* **2001**, 46, 1-184.
- [73] Moure, A.; Castro, A.; Tartaj, J.; Moure, C. Mechanochemical synthesis of perovskite  $\text{LaGaO}_3$  and its effect on the sintering of ceramics. *Ceramics International* **2009**, 35, 2659-2665.
- [74] Zhang, Q.; Saito, F.; A review on mechanochemical syntheses of functional materials. *Advanced Powder Technology* **2012**, 23, 523 – 531.
- [75] Bolarín, A. M.; Sánchez, F.; Ponce, A.; Martínez. E. E. Mechanochemical synthesis of lanthanum manganite. *Materials Science and Engineering A* **2007**, 454-455, 69-74.
- [76] Chérif, W.; Ellouze, M.; Lehlooh, A.-F.; Elhalouani, F.; Mahmood, S. H. Structure, magnetic and magnetoresistance properties of  $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  manganite oxide prepared by ball milling method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2012**, 324, 2030-2033.
- [77] Manahan, S. E. *Environmental Chemistry*. 8th ed. CRC Press: New York, 2005.
- [78] Giatti, L. L.; Neves, N. L. S.; Saraiva, G. N. M.; Toledo, R. F. Exposição à água contaminada: percepções e práticas em um bairro de Manaus, Brasil. *Rev Panam Salud Publica* **2010**, 28, 337-343.
- [79] Jalife-Jacobo, H.; Feria-Reyes, R.; Serrano-Torres, O.; Gutiérrez-Granados, S.; Peralta-Hernández, J. M. Diazo dye Congo Red degradation using a Boron-doped diamond anode: An experimental study on the effect of supporting electrolytes. *Journal of Hazardous Materials* **2016**, 319, 78-83.
- [80] Lima, R. N. S.; Ribeiro, C. B. M.; Barbosa, C. C. F.; Filho, O. C. R. Estudo da poluição pontual e difusa na bacia de contribuição do reservatório da usina hidrelétrica de Funil utilizando modelagem espacialmente distribuída em Sistema de Informação Geográfica. *Eng Sanit Ambient* **2016**, 21, 139-150.

- [81] Bradha, M.; Vijayaraghavan, T.; Suriyaraj, S. P.; Selvakumar, R.; Ashok, A, M. Synthesis of photocatalytic  $\text{La}_{(1-x)}\text{A}_x\text{TiO}_{3.5-\delta}$  (A=Ba, Sr, Ca) nano perovskites and their application for photocatalytic oxidation of congo red dye in aqueous solution. *Journal of Rare Earths* **2015**, 33, 160-167.
- [82] Khandegar, V.; Saroha, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. *Journal of Environmental Management* **2013**, 128, 949-963.
- [83] Brillas, E.; Martínez-Huitle, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, 166–167, 603–643.
- [84] Ministério do meio ambiente. Resolução Conama n° 430/2011. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> (acessada em 08 de junho de 2017).
- [85] Ministério do meio ambiente. Resolução Conama n° 357/2005. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459> (acessada em 08 de junho de 2017).
- [86] Saratale, R. G.; Saratale, G. D.; Chang, J. S.; Govindwar, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2011**, 42, 138-157.
- [87] Guilhaume, N.; Primet, M.; Oxygen storage capacity in Perovskite-related oxides: The role of over-stoichiometric oxygen in three-way catalysis **1998**, 116, 581-589.
- [88] Ran, R.; Wu, X.; Weng, D.; Fan, J. Oxygen storage capacity and structural properties of Ni-doped  $\text{LaMnO}_3$  perovskites. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, 577, 288–294.
- [89] Ionashiro, M. *Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial*. Giz Editorial: Araraquara, SP, 2004.
- [90] Aquino, F. M.; Melo, D. M. A.; Pimentel, P. M.; Braga, R. M.; Melo, M. A. F.; Martinelli, A. E.; Costa, A. F. Characterization and thermal behavior of  $\text{PrMO}_3$  (M =

Co or Ni) ceramic materials obtained from gelatin. *Materials Research Bulletin* **2012**, 47, 2605-2609.

[91] Silva, G. R. O.; Santos, J. C.; Martinelli, D. M. H.; Pedrosa, A. M. G.; Souza, M. J. B.; Melo, D. M. A. Synthesis and Characterization of  $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$  Perovskites via Complex Precursor Methods. *Materials Sciences and Applications* **2010**, 1, 39-45.

[92] Mothé, C. G.; de Azevedo, A. D. *Análise Térmica de Materiais*. Artliber: São Paulo, SP, 2009.

[93] Shu, Q.; Liu, J.; Zhang, J.; Zhang, M. Investigation on the thermal decomposition of aged  $\text{La}_2\text{O}_3$ . *Journal of University of Science and Technology Beijing* **2006**, 5, 456.

[94] Carvalho, S. W. M. M. Desenvolvimento de materiais híbridos micro-mesoporosos contendo terras raras para utilização no craqueamento de frações de petróleo. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Sergipe, SE, 2015.

[95] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. *Introdução à Espectroscopia*. 4ª ed. Cengage Learning: São Paulo, SP, 2010.

[96] Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 3ª ed. John Wiley and sons: New York, 1977.

[97] Atkins, P. W.; Overton, T. L.; Rourke, J. P.; Weller, M. T. *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*, 5rd ed.; W. H. Freeman and Company: New York, 2010.

[98] Miessler, G. L.; Fischer, P. J.; Tarr, D. A. *Inorganic Chemistry*. 5rd ed. Pearson: New York, 2014.

[99] Jones, C. J. *A Química dos Elementos dos Blocos d e f*. Bookman: Porto Alegre, RS, 2002.

[100] Lee, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*. 5ª ed. E. Blucher: São Paulo, SP, 1999.

[101] Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* **1998**, 41, 207-219.

[102] Schäfer, J.; Wagner, S.; Trierweiler, B.; Bunzel, M. Characterization of cell wall components and their modifications during postharvest storage of asparagus

*officinalis* L.: storage-related changes in dietary fiber composition. *J. Agric. Food Chem.***2016**, 64, 478-486.

[103] L'hocine, L.; Boye, J. I.; Arcand, Y. Composition and functional properties of soy protein isolates prepared using alternative defatting and extraction procedures. *Journal of Food Science* **2014**, 71, 137-145.

[104] Margellou, A. G.; Papadas, I. T.; Petrakis, D. E.; Armatas, G. S. Development of enhanced surface area LaFeO<sub>3</sub> perovskites using amino acids as templating agents. *Materials Research Bulletin* **2016**, 83, 491-501.

[105] Nair, M. M.; Kleitz, F.; Kaliaguine, S. Pore structure effects on the kinetics of methanol oxidation over nanocast mesoporous perovskites. *Chinese Journal of Catalysis* **2016**, 37, 32-42.

[106] De Carvalho, T. E. M.; Fungaro, D. A.; Izidoro, J. C. Adsorção do corante reativo Laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. *Química Nova* **2010**, 33, 358-363.

[107] Martins, G. A.; Domingues, O.; *Estatística Geral e Aplicada*. 4ª ed. Atlas: São Paulo, SP, 2011.

[108] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos*. 7ª ed. LTC: Rio de Janeiro, RJ, 2007.

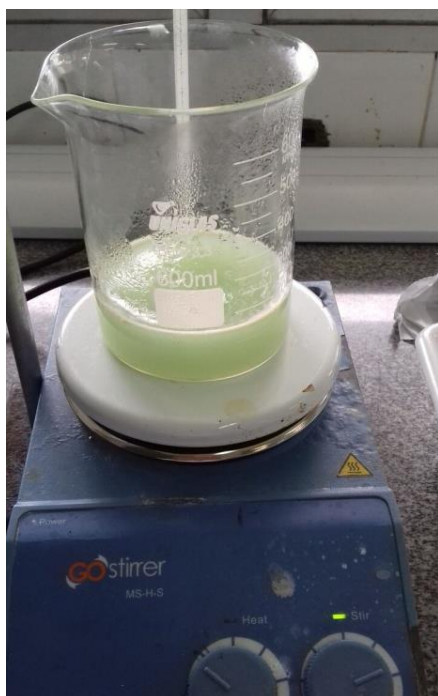
[109] Bassignana, P.; Cogrossi, C. Absorption ir du groupe -N=N- em colorants azoïques. *Tetrahedron*, **1964**, 20, 2361-2371.

[110] Yermiyahu, Z.; Landau, A.; Zaban, A.; Lapidés, I.; Yariv, S. Monoionic montmorillonites treated with congo-red. Differential thermal analysis study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2003**, 72, 431-441.

## 8 APÊNDICE

**Figura 8.1:** Sistemas aquosos do método proteico modificado: a) para a formação do  $\text{LaNiO}_3$  e b) para a formação do  $\text{LaMnO}_3$ .

a)



b)





**Figura 8.2:** Pó precursor formado após calcinação a 350°C no método proteico modificado: a) Materiais tipo  $\text{LaNiO}_3$  e b) Materiais tipo  $\text{LaMnO}_3$ .

a)



b)

